

**Über die asymmetrische Spaltung
von Disilanen und Trisilanen
und
zur Kenntnis eines kristallinen
Dodecachlor - pentasilans
 $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$**

Alions Neumaier

1961

Über die asymmetrische Spaltung von Disilanen und Trisilanen

und

zur Kenntniss eines kristallinen Dodecachlor-pentasilans

$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Alfons Neumaier

aus

Landshut

München 1960



Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung 25. 1. 61

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. E. Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. nat. h. c. Egon Wiberg

möchte ich für seine stets großzügig gewährte Unterstützung und Förderung herzlichst danken.

Inhaltsübersicht

	Seite
A. <u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	5
I. <u>Umsetzungen von Silanen und Chlorsilanen $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ (X = H oder Cl) mit Metallhydriden in Diäthyläther</u>	5
1. <u>Umsetzung von Disilan Si_2H_6</u>	5
a. Einwirkung von Disilan auf Lithiumalanat	5
b. Einwirkung von Disilan auf Aluminiumwasserstoff	7
c. Einwirkung von Disilan auf ein Gemisch von Lithiumalanat und Aluminiumwasserstoff	8
d. Einwirkung von Disilan auf Lithiumboranat	9
2. <u>Umsetzung von Trisilan Si_3H_8</u>	10
a. Einwirkung von Trisilan auf Lithiumalanat	10
b. Einwirkung von Trisilan auf Aluminiumwasserstoff	11
3. <u>Zum Reaktionsmechanismus der Spaltung von Disilan und Trisilan mit Metallhydriden</u>	11
4. <u>Umsetzung von Hexachlor-disilan Si_2Cl_6</u>	14
a. Reaktion von Hexachlor-disilan mit Lithiumalanat bei tiefen Temperaturen	14
b. Reaktion von Hexachlor-disilan mit Lithiumalanat bei Zimmertemperatur	15
5. <u>Umsetzung von Oktachlor-trisilan Si_3Cl_8</u>	18
a. Reaktion von Oktachlor-trisilan mit Lithiumalanat bei tiefen Temperaturen	18
b. Reaktion von Oktachlor-trisilan mit Lithiumalanat bei Zimmertemperatur	18
II. <u>Umsetzungen von Silanen und Chlorsilanen $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ (X = H oder Cl) mit Basen</u>	19
1. <u>Umsetzung von Disilan Si_2H_6</u>	19
a. Umsetzung von Disilan mit Trimethylamin	19
b. Umsetzung von Disilan mit Pyridin	20
c. Umsetzung von Disilan mit Trimethylamin in Gegenwart von Wasser bei -78°C	21
2. <u>Umsetzung von Hexachlor-disilan Si_2Cl_6</u>	22
a. Bisher bekannte Umsetzungen von Chlorsilanen mit organischen Basen	22
b. Umsetzung von Hexachlor-disilan mit katalytischen Mengen Trimethylamin	23

c. Umsetzung von Hexachlor-disilan mit Trimethylamin unter verschiedenen Bedingungen	24
3. <u>Umsetzung von Oktachlor-trisilan Si_3Cl_8</u>	25
a. Umsetzung von Oktachlor-trisilan mit katalytischen Men- gen Trimethylamin	25
III. <u>Zur Kenntnis eines kristallinen Dodecachlor-pentasilans $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$</u> ..	27
1. <u>Darstellung von Dodecachlor-pentasilan $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$</u>	27
2. <u>Analytische Charakterisierung</u>	28
3. <u>Physikalische und chemische Eigenschaften</u>	30
4. <u>Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$</u>	31
a. Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Chlor	31
b. Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Lithiumalanat in Diäthyläther.	31
c. Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Chlorwasserstoff	33
d. Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Trimethylamin	33
5. <u>Zur Struktur des Dodecachlor-pentasilans $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$</u>	34
a. Strukturaufklärung auf Grund der physikalischen und chemischen Eigenschaften des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$	34
b. Infrarot-Spektrum des Dodecachlor-pentasilans	43
IV. <u>Zusammenfassende Betrachtung im Vergleich mit den Elementen der vierten Hauptgruppe des Periodensystems</u>	46
C. <u>Beschreibung der Versuche</u>	49
I. <u>Arbeitsmethodik</u>	49
1. Apparative Anordnungen	49
2. Analysenmethoden	49
3. Molekulargewichtsbestimmungen	51
II. <u>Ausgangsstoffe</u>	52
III. <u>Umsetzungen von Silanen und Chlorsilanen $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ (X = H oder Cl) mit Metallhydriden in Diäthyläther</u>	53
<u>Versuch 1:</u> Umsetzung von Si_2H_6 mit LiAlH_4 im Molverhältnis 1 : 1	53
<u>Versuch 2:</u> Umsetzung von Si_2H_6 mit LiAlH_4 im Molverhältnis 6,3 : 1	55
<u>Versuch 3:</u> Umsetzung von Si_2H_6 mit AlH_3	56
<u>Versuch 4:</u> Umsetzung von Si_2H_6 mit einem Gemisch aus LiAlH_4 und AlH_3	57
<u>Versuch 5:</u> Umsetzung von Si_2H_6 mit LiBH_4	57

<u>Versuch 6:</u>	Umsetzung von Si_3H_8 mit LiAlH_4	58
<u>Versuch 7:</u>	Umsetzung von Si_3H_8 mit AlH_3	59
<u>Versuch 8:</u>	Umsetzung von Si_2Cl_6 mit LiAlH_4 durch langsames Auftauen der eingefrorenen Komponenten	60
<u>Versuch 9:</u>	Umsetzung von Si_2Cl_6 mit LiAlH_4 durch schnelles Auftauen der eingefrorenen Komponenten	62
<u>Versuch 10:</u>	Umsetzung von Si_2Cl_6 mit LiAlH_4 bei Zimmertemperatur	63
<u>Versuch 11:</u>	Umsetzung von Si_3Cl_8 mit LiAlH_4 durch langsames Auftauen der eingefrorenen Komponenten	64
<u>Versuch 12:</u>	Umsetzung von Si_3Cl_8 mit LiAlH_4 bei Zimmer- temperatur	65

IV.	<u>Umsetzungen von Silanen und Chlorsilanen $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ (X = H oder Cl) mit Basen</u>	66
<u>Versuch 13:</u>	Umsetzung von Si_2H_6 mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	66
<u>Versuch 14:</u>	Umsetzung von Si_2H_6 mit Pyridin	67
<u>Versuch 15:</u>	Umsetzung von $(\text{SiH}_2)_n$ mit Pyridin	67
<u>Versuch 16:</u>	Umsetzung von Si_2H_6 mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ in Gegenwart von H_2O bei -78°C	68
<u>Versuch 17:</u>	Umsetzung von Si_2Cl_6 mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ im Molverhältnis 2 : 1	69
<u>Versuch 18:</u>	Umsetzung von Si_2Cl_6 mit einer katalytischen Menge $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	71
<u>Versuch 19:</u>	Umsetzung von Si_2Cl_6 mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ im Molverhältnis 3 : 1 bei 100°C	73
<u>Versuch 20:</u>	Umsetzung von Si_3Cl_8 mit einer katalytischen Menge $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	74

V.	<u>Zur Kenntnis eines kristallinen Dodecachlor-pentasilans $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$</u> .	75
<u>Versuch 21:</u>	Darstellung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ aus Si_2Cl_6 mit Spuren $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	75
<u>Versuch 22:</u>	Darstellung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ aus Si_3Cl_8 mit Spuren $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	78
<u>Versuch 23:</u>	Alkalische Hydrolyse von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$	80
<u>Versuch 24:</u>	Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	81
<u>Versuch 25:</u>	Thermische Zersetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$	82
<u>Versuch 26:</u>	Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Cl_2	83
<u>Versuch 27:</u>	Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit HCl bei 70°C	84
<u>Versuch 28:</u>	Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit HCl bei 150°C	85

	Seite
<u>Versuch 29:</u> Umsetzung von Si_3Cl_8 mit HCl bei 150°C	87
<u>Versuch 30:</u> Umsetzung von Si_3Cl_8 mit HCl bei 200°C	88
<u>Versuch 31:</u> Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit LiAlH_4 in Diäthyläther bei -100°C	88
<u>Versuch 32:</u> Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit LiAlH_4 in Diäthyläther bei 20°C	90
D. <u>Zusammenfassung</u>	92
<u>Literaturübersicht</u>	96

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Die ausgeprägte Sonderstellung des Kohlenstoffs im Periodensystem der Elemente bedingt die außerordentliche Vielfalt seiner Verbindungen. Eine ähnliche, wenn auch weniger vielfältige Zahl von Derivaten ist für das in der vierten Hauptgruppe auf den Kohlenstoff folgende Elementhomologe, das Silicium, zu erwarten. Es ist daher verständlich, daß sich schon zahlreiche Forscher mit der Chemie des Siliciums beschäftigt haben. Von der Vielzahl der Verbindungen, die in der Hauptsache auf organische Derivate entfallen, seinen im folgenden nur die reine Silicium-Wasserstoff- und Silicium-Chlor-Verbindungen behandelt.

Bereits im Jahre 1857 stellten F. WÖHLER und H. BUFF ¹⁾ die dem Methan CH_4 entsprechende Siliciumverbindung, das Monosilan SiH_4 , aus siliciumhaltigem Aluminium und Salzsäure dar. Das dem Äthan C_2H_6 analoge Disilan Si_2H_6 wurde später im Jahre 1902 von H. MOISSAN und S. SMILES ²⁾ in dem durch Umsetzung von Magnesiumsilicid und Salzsäure erhaltenen Silangemisch, aufgefunden. Die weiteren Arbeiten auf dem Gebiete der Siliciumwasserstoffe gehen hauptsächlich auf A. STOCK zurück. Im Jahre 1916 gelang A. STOCK und C. SOMIESKI ³⁾ die Reindarstellung der den Kohlenwasserstoffen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ entsprechenden Siliciumwasserstoffe $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ bis zum Hexasilan (Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} , Si_5H_{12} und Si_6H_{14}) aus dem durch Umsetzung von Magnesiumsilicid mit Salzsäure erhaltenen Silangemisch.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die den ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen C_nH_{2n} und $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ analogen Siliciumwasserstoffe Si_nH_{2n} und $\text{Si}_n\text{H}_{2n-2}$ darzustellen. Gemäß der Doppelbindungsregel tritt jedoch die dem Äthylen $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ entsprechende Siliciumverbindung in Form eines hochmolekularen Silens der Formel $(\text{SiH}_2)_x$ und der dem Acetylen $\text{CH} \equiv \text{CH}$ analoge Siliciumwasserstoff als hochmolekulares Silin $(\text{SiH})_x$ auf. Das Silen $(\text{SiH}_2)_x$ wurde im Jahre 1935 von R. SCHWARZ und F. HEINRICH ⁴⁾ aus Calciumsilicid CaSi_2 durch Zersetzung mit Eisessig und das Silin $(\text{SiH})_x$ im Jahre 1956 durch Enthalogenerierung von Silicobromoform SiHBr_3 mit Magnesium von G. SCHOTT und W. HERRMAN ⁵⁾ gewonnen.

Ganz ähnlich wie bei den Silicium-Wasserstoff-Verbindungen liegen die Verhältnisse bei den entsprechenden Silicium-Chlor-Verbindungen. Von der Reihe $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ sind bisher die Verbindungen SiCl_4 , Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$, $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ und $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ ⁶⁾, außerdem $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ und höhere ^{7, 8, 9)} dargestellt worden. Das dem Silen entsprechende Dichlor-silen $(\text{SiCl}_2)_x$ wurde von R. SCHWARZ und G. PIETSCH ¹⁰⁾ durch Einwirkung einer Glimmentladung auf ein Gemisch von SiCl_4 -Dampf und Wasserstoff dargestellt. Chlor-silin $(\text{SiCl})_x$ konnte 1939 von R. SCHWARZ und U. GREGOR ¹¹⁾ durch Crackung von $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ und $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{20}\text{H}_2$ gewonnen werden.

Trotz der äußerlichen Analogie zwischen Kohlenstoff- und Silicium-Verbindungen bestehen jedoch wesentliche Unterschiede sowohl in der thermischen Stabilität als auch in der chemischen Reaktionsfähigkeit. Während die Kohlenwasserstoffe und die Kohlenstoff-Chlor-Verbindungen gegen Luft und Wasser weitgehend stabil sind, werden die entsprechenden Siliciumverbindungen von diesen Agenzien zersetzt. Auch gegenüber anderen chemischen Reaktionen sind die Kohlenstoffverbindungen stabiler als die entsprechenden Siliciumverbindungen ¹²⁾.

Die gleiche Abstufung wie bei der chemischen Reaktionsfähigkeit läßt sich auch hinsichtlich der thermischen Stabilität feststellen. Während die Kohlenwasserstoffe eine große thermische Stabilität aufweisen, zersetzen sich Tetrasilan, Pentasilan und Hexasilan bereits bei Zimmertemperatur unter Lichteinwirkung zu Monosilan, Disilan und Trisilan; außerdem entstehen niedere, ungesättigte, nichtflüchtige Silane. Dabei nimmt die Stabilität mit abnehmender Kettenlänge zu. Trisilan zersetzt sich nur mehr langsam unter Lichteinwirkung ¹³⁾. Monosilan und Disilan sind bis Temperaturen von 300° bis 400°C stabil ¹⁴⁾.

Ähnlich wie bei den Silicium-Wasserstoff-Verbindungen liegen die Verhältnisse bei den Silicium-Chlor-Verbindungen. Während die Verbindungen $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ für $n = 3-6$ relativ instabil sind, zersetzt sich Si_2Cl_6 erst bei 350°C ¹⁵⁾.

Es kann allgemein gesagt werden, daß die Siliciumverbindungen instabiler sind als die entsprechenden Kohlenstoffverbindungen. Die Stabilität in der Siliciumreihe nimmt mit abnehmender Kettenlänge zu. Daher kommt es, und dies soll noch einmal hervorgehoben werden, daß die niederen Glieder der Verbindungsreihe $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ und SiCl_{2n+2} , wie Si_2H_6 , Si_3H_8 und Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , noch recht stabile Verbindungen darstellen.

Um so erstaunlicher sind einige in der Literatur beschriebene Umsetzungen von Disilan, Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan, bei denen unter Einwirkung relativ milder Reagenzien Spaltung der Si-Si-Bindung erfolgt.

So erhielten A. STOCK und C. SOMIESKI ¹⁶⁾ bei Versuchen, aus Monochlor-silan H_3SiCl und Alkalimetall durch "Wurtzsche Synthese" nach



Disilan darzustellen, lediglich Monosilan und nichtflüchtige, "ungesättigte" Siliciumwasserstoffe der Zusammensetzung $\text{SiH}_{1,0}$ bis $\text{SiH}_{1,7}$. Das Auftreten von Monosilan führten sie auf Zersetzung des nach obiger Gleichung gebildeten Disilans durch Alkalimetall zurück. Diesen Reaktionsablauf konnten sie durch Einwirkung von aus Magnesiumsilicid und Salzsäure gewonnenem, reinem Disilan auf Alkalimetalle bzw. ihre Amalgame bestätigen.

A. FINHOLT, A. C. BOND und H. I. SCHLESINGER ¹⁷⁾ stellten im Jahre 1947 Monosilan SiH_4 aus Siliciumtetrachlorid SiCl_4 und Lithiumalanat nach



in quantitativer Ausbeute dar. Bei dem Versuch, durch eine analoge Reaktion aus Hexachlor-disilan Si_2Cl_6 und Lithiumalanat Disilan Si_2H_6 zu gewinnen, erhielten sie jedoch neben Disilan (87%) auch eine kleinere Menge Monosilan. Das Auftreten von Monosilan führten sie auf Verunreinigungen des verwendeten Hexachlor-disilans durch Siliciumtetrachlorid zurück ¹⁸⁾.

H. S. GUTOWSKY und E. O. STEJSKAL ¹⁹⁾ wiederholten später (1954) den Versuch von H. I. SCHLESINGER und Mitarbeitern unter Verwendung von reinem Hexachlor-disilan. Auch hier trat stets Monosilan auf, dessen Menge je nach den Versuchsbedingungen stark wechselte. Die gleichen Ergebnisse erhielten im Jahre 1957 G. W. BETHKE und M. K. WILSON ²⁰⁾. Wie bei der Einwirkung von Alkalimetall auf Disilan ist also auch hier das Auftreten von Monosilan offenbar auf Spaltung der Si-Si-Bindung bei niedriger Temperatur zurückzuführen.

Bei der Umsetzung von Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan mit Pyridin erhielt U. WANNAGAT ²¹⁾ (1957) neben $\text{SiCl}_4 \cdot \text{Py}_2$ eine Verbindung, die er als $\text{SiCl}_2 \cdot \text{Py}$ beschrieb.

In der Absicht, Hexafluor-disilan Si_2F_6 aus Hexachlor-disilan Si_2Cl_6 durch Umhalogenierung darzustellen, setzte C. J. WILKINS ²²⁾ Hexachlor-disilan mit Ammoniumfluorid um. Er erhielt dabei jedoch kein Hexafluor-disilan, sondern in der Hauptsache Silicochloroform HSiCl_3 , Siliciumtetrachlorid SiCl_4 und Trichlor-fluor-silan SiCl_3F als flüchtige Produkte. Um den Reaktionsablauf aufzuklären, führte er die Umsetzung von Hexachlor-disilan mit Trimethylamin durch. Hierbei trat Spaltung der Si-Si-Bindung bei Zimmertemperatur unter Bildung von Siliciumtetrachlorid und einem festen Chlorsilan der Zusammensetzung $\text{SiCl}_{2,05-2,10}$ ein.

Die vorstehend aufgeführten Arbeiten weisen von ganz verschiedenen Seiten stets auf das gleiche Problem hin, nämlich die Spaltung der Si-Si-Bindung gesättigter Silicium-Wasserstoff- und Silicium-Chlor-Verbindungen bei Gegenwart gewisser dritter, möglicherweise katalytisch wirksamer Stoffe wie Alkalimetalle, Lithiumalanat, Pyridin und Trimethylamin, wobei die Zersetzung schon bei niedriger Temperatur erfolgt.

Im Rahmen eigener Versuche in der Diplomarbeit zur Darstellung von Disilan und Disilan-Derivaten wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. So entstand bei der Darstellung von Disilan aus Hexachlor-disilan mit Lithiumalanat nach der Methode von SCHLESINGER und Mitarb. ¹⁸⁾ neben Disilan auch Mono-

silan, wie von einigen Autoren (s. oben) bereits berichtet, in wechselnden Ausbeuten. Eine eingehende Untersuchung der Reaktionsprodukte ließ erkennen, daß neben der Hydrierung zu Disilan auch Spaltung der Si-Si-Bindung zu Monosilan und einem nichtflüchtigen Siliciumwasserstoff im Molverhältnis 1 : 1 erfolgen kann.

Es erschien daher wünschenswert, diese Spaltung im Zusammenhang zu untersuchen. Dabei war neben dem Spaltungsmechanismus eine genauere chemische Identifizierung der Spaltprodukte von Interesse.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von Disilan, Trisilan, Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan bei Gegenwart von Metallhydriden und organischen Basen untersucht.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Umsetzungen von Silanen und Chlorsilanen $\text{Si}_x\text{X}_{2n+2}$
(X = H oder Cl) mit Metallhydriden in Diäthyläther

1. Umsetzung von Disilan Si_2H_6

a. Einwirkung von Si_2H_6 auf LiAlH_4

Im Hochvakuum wurde auf eine ätherische Lithiumalanatlösung soviel Disilan aufkondensiert, daß das Molverhältnis $\text{LiAlH}_4 : \text{Si}_2\text{H}_6 = 1$ war. Beim Auftauen des Reaktionsgemisches setzte bei -60°C langsame SiH_4 -Entwicklung ein, die bei weiterem Erwärmen anstieg. Die Reaktion kam zum Stillstand, als genau so viele mMol SiH_4 entstanden waren, wie mMol Si_2H_6 eingesetzt wurden (Versuch 1). Die Reaktion war unter quantitativer Zersetzung des Disilans abgelaufen, wobei sich Monosilan im Molverhältnis

$$\text{eingesetztes } \text{Si}_2\text{H}_6 : \text{entstandenem } \text{SiH}_4 = 1$$

gebildet hatte.

Das unter den Reaktionsbedingungen flüchtige Monosilan wurde in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen. Als Rückstand hinterblieb im Reaktionsgefäß ein nichtflüchtiges, hochviskoses, farbloses Öl, das im Gemisch mit einem weißen Festkörper vorlag. Der Rückstand enthielt offenbar den Rest (50%) des eingesetzten Siliciums.

Der Versuch, Festkörper und Öl durch Destillation zu trennen, scheiterte, da sich das Öl beim Erhitzen auf 90°C unter SiH_4 -Abspaltung zersetzte und daher nicht in reiner Form gewonnen werden konnte. Es mußte daher versucht werden, auf Grund des Reaktionsablaufs Rückschlüsse auf die Natur von Festkörper und Öl zu ziehen,

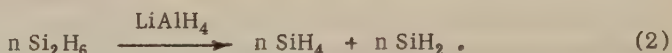
Da die Zersetzung des Disilans in Gegenwart des Hydrierungsmittels Lithiumalanat erfolgte, ist eine hydrierende Aufspaltung der Si-Si-Bindung des Disilans denkbar. Danach wäre neben Monosilan eine Verbindung zu erwarten, bei der ein Hydrid-Wasserstoff des Lithiumalanats durch eine Silyl-Gruppe ersetzt ist:



Durch weitere Fortführung dieser Substituierung des Hydrid-Wasserstoffs käme man schließlich zu einer Verbindung $\text{LiAl}(\text{SiH}_3)_4$. Öl und Festkörper müßten also Lithium-silylalanate der allgemeinen Zusammensetzung $\text{LiAlH}_{4-n}(\text{SiH}_3)_n$ sein. Hiernach kann aber Disilan mit Lithiumalanat höchstens im Molverhältnis $\text{Si}_2\text{H}_6 : \text{LiAlH}_4 = 4 : 1$ reagieren.

Bei der Umsetzung von Disilan mit Lithiumalanat im Molverhältnis 6, 3 : 1 bei ZT in einem abgeschlossenen System wurde jedoch Disilan ebenfalls quantitativ zu Monosilan und nichtflüchtigem, viskosem Silan zersetzt (Versuch 2). Damit ist die Bildung einer stabilen Verbindung $\text{LiAlH}_4 \cdot n(\text{SiH}_3)_n$ bei ZT ausgeschlossen.

Man muß vielmehr annehmen, daß Disilan durch Lithiumalanat in Diäthyläther katalytisch gespalten wird:

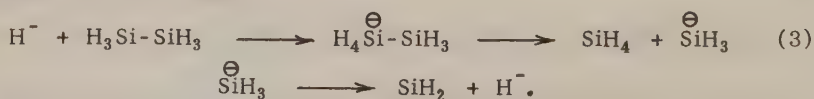


Die Oxydationsstufe +3 des Siliciums im Disilan Si_2H_6 disproportioniert sich in die Oxydationsstufe +4 im Monosilan SiH_4 und die Oxydationsstufe +2 im Silen $(\text{SiH}_2)_x$. Das im Reaktionsrückstand aufgefundene, nichtflüchtige Öl muß daher als Silen, der Festkörper als unverändertes Lithiumalanat angesprochen werden.

Die Darstellung eines farblosen, öligen Silans der Bruttozusammensetzung $(\text{SiH}_2)_n$ gelang schon G. HÖCKELE ⁴⁵⁾ durch Abspaltung von BH_3 aus $\text{BH}_3(\text{SiH}_2)_2$, das er durch Umsetzung von $\text{Li}(\text{H}_3\text{BSiCl}_3)$ und LiBH_4 gewann, mit Hilfe von Trimethylamin.

Für die Formulierung des Reaktionsablaufs der katalytischen Spaltung des Disilans mit Lithiumalanat sind mehrere Möglichkeiten denkbar. So ließe sich die Reaktion einleuchtend durch einen Radikalmechanismus formulieren, wonach Disilan in Gegenwart von Lithiumalanat in zwei Silyl-Radikale zerfiele ($\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{Si} \cdot + \cdot \text{SiH}_3$). Durch Wanderung eines Wasserstoff-Atoms von einem SiH_3 zum nächsten käme man zu SiH_2 und SiH_4 ($\text{H}_3\text{Si} \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H} \cdot$; $\text{H}_3\text{Si} \cdot + \text{H} \cdot \rightarrow \text{SiH}_4$). Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, daß das stark polare Lithiumalanat einen Radikalmechanismus auslöst. Außerdem wäre vermutlich mit einer beträchtlichen Wasserstoffmenge zu rechnen, die auf Kosten der SiH_4 -Ausbeute durch Koppelung von Wasserstoff-Atomen zu Wasserstoff-Molekülen entstehen müßte; dies ist aber nicht der Fall.

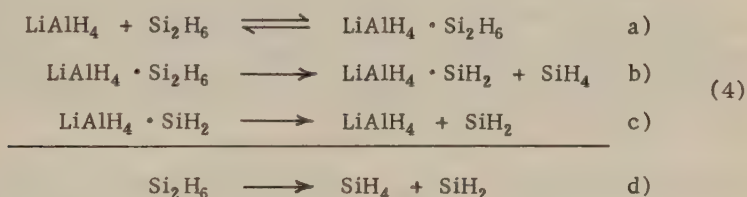
Dem tatsächlichen Reaktionsablauf mehr entsprechen würde dagegen ein polarer Mechanismus, bei dem ein Hydrid-Anion eines Lithiumalanats die Spaltung des Disilans einleiten würde:



Für den Fall, daß die katalytische Spaltung des Disilans tatsächlich nach dem Mechanismus von Gleichung 3 abläuft, wäre jedoch auch Spaltung von Disilan mit anderen Metallhydriden (AlH_3 , LiBH_4 und $\text{LiAlH}_4/\text{AlH}_3$ -Gemisch) zu

erwarten, die ebenfalls in der Lage sind, Hydrid-Anionen abzugeben. Dies erwies sich aber nicht als zutreffend (vgl. Seite 7-9).

Diese Tatsachen machen die Annahme wahrscheinlich, daß für die Aktivierung des Disilans nicht nur der Hydrid-Wasserstoff maßgebend ist, sondern daß das Metallhydrid als Ganzes in die Reaktion eingreift. Im Falle des Lithiumalanats ist ein Komplex $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Si}_2\text{H}_6$ denkbar, der allerdings nur im Gleichgewicht mit seinen Komponenten vorliegt. Durch Abwandern eines Wasserstoffatoms der einen Silyl-Gruppe des Disilans zur andern, was vermutlich über Wasserstoffbrücken erfolgt, entstehen SiH_4 und SiH_2 :



(vgl. Seite 11).

Wie aus dem Reaktionsablauf hervorgeht, disproportioniert sich das Disilan zu Monosilan und Silen, wobei das Silicium im letzteren nur ein Elektronensextett besitzt. Die Tatsache, daß Silen nichtflüchtig ist, läßt sich einleuchtend durch eine anschließende Polymerisation zu höher- oder hochmolekularen Produkten erklären:



Dies kann über lineare Verkettung zu kettenförmigem oder auch ringförmigem Silen $(\text{SiH}_2)_n$ erfolgen, wobei das Silicium wieder vierbindig ist. Es ist aber auch eine Vernetzung über Wasserstoffbrückenbindungen, ähnlich wie im Falle des Aluminiumwasserstoffs $(\text{AlH}_3)_n^{23}$, denkbar, wobei das Silicium seine Zweibindigkeit beibehalten würde. (vgl. Seite 41.)

b. Einwirkung von Disilan auf Aluminiumwasserstoff

Bei der Umsetzung von 34,97 mMol Disilan mit 6,05 mMol Aluminiumwasserstoff in einem abgeschlossenen System bei ZT wurden innerhalb von 15 Stdn. 0,13 mMol SiH_4 entwickelt; das sind 0,37 % der nach Gleichung 4d zu erwartenden Menge (Versuch 3).

Ein ähnliches Ergebnis wurde bei der Reaktion von 12,53 mMol Disilan mit 75,60 mMol Aluminiumwasserstoff erhalten. Im Verlauf von einer Stunde bildeten sich 0,23 mMol SiH_4 ; das sind 1,8 % der nach Gleichung 4d zu erwartenden Menge (Versuch 8).

Die geringe SiH_4 -Entwicklung ist vermutlich auf eine katalytische Spaltung von Disilan mit Aluminiumwasserstoff, ähnlich der Spaltung mit Lithiumalanat (vgl. Seite 5), zurückzuführen:



Während Disilan in Gegenwart von Lithiumalanat unter den gleichen Reaktionsbedingungen quantitativ gespalten wurde, reagiert es mit Aluminiumwasserstoff nur in einem Ausmaße von 0,37 und 1,8%.

Die große Tendenz des Aluminiumwasserstoffs, in Äther Eigenkomplexe $(\text{AlH}_3)_n$ zu bilden ²³, verhindert weitgehend die Bildung eines Komplexes aus Aluminiumwasserstoff und Disilan (etwa $\text{AlH}_3 \cdot \text{Si}_2\text{H}_6$), der dem bei der Spaltung mit Lithiumalanat analog wäre. Das Gleichgewicht der Reaktion 7 liegt nahezu quantitativ auf der linken Seite:



Das Disilan erhält daher die für die Spaltung nach Gleichung 7 nötige Aktivierungsenergie nur in geringem Ausmaß, wodurch die minimale Spaltung erklärt ist (vgl. Seite 11).

c. Einwirkung von Disilan auf ein Gemisch von Lithiumalanat und Aluminiumwasserstoff

Auf ein Gemisch von Lithiumalanat und Aluminiumwasserstoff in Diäthyläther ($\text{LiAlH}_4 : \text{AlH}_3 = 15,1 \text{ mmol} : 12,9 \text{ mmol}$) wurde Disilan (4,87 mmol) im Hochvakuum zukondensiert. Nach einer einstündigen Reaktion bei ZT ließen sich nur Spuren von Monosilan (0,04%) neben unzersetztem Disilan isolieren (Versuch 4).

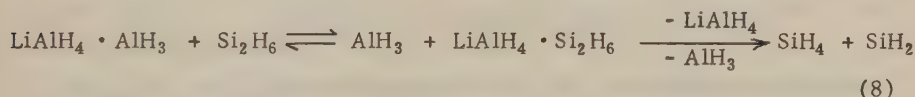
Die Spuren des gebildeten Monosilans sind vermutlich auf die katalytische Spaltung des Disilans durch die Hydride zurückzuführen ($\text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$; siehe Gleichungen 4 und 7). Nach den bisherigen Erfahrungen über das Verhalten von Disilan gegen Lithiumalanat in Diäthyläther (vgl. Seite 5-7) wäre jedoch eine quantitative Spaltung des Disilans in SiH_4 und SiH_2 zu erwarten gewesen.

Die weitgehend abgeschwächte Reaktionsfähigkeit des Lithiumalanats im Gemisch mit Aluminiumwasserstoff gegenüber Disilan läßt sich nur durch eine Desaktivierung des Lithiumalanats durch Aluminiumwasserstoff erklären; dies ist nur unter Komplexbildung der beiden Komponenten möglich. In der Tat sind Komplexe dieser Art in der Literatur bekannt.

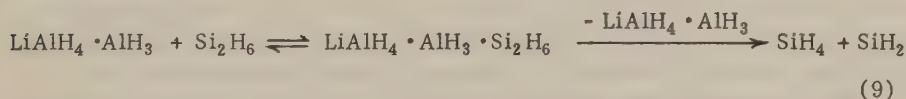
So wurde die Existenz der Verbindungen $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$, $(\text{LiAlH}_4)_2 \cdot \text{AlH}_3$ und $(\text{LiAlH}_4)_3 \cdot \text{AlH}_3$ nachgewiesen. Die Bindung der Komponenten erfolgt in

der beim Aluminiumwasserstoff bekannten Weise durch Wasserstoff-Brückenbindungen ²⁴). Von den freien Komponenten LiAlH_4 und AlH_3 unterscheiden sich die Komplexe durch eine erhöhte Leitfähigkeit auf Grund eines salzartigeren Charakters. Unterschiede in den chemischen Eigenschaften sind bisher nicht bekannt. Es läßt sich jedoch vermuten, daß die Reaktionsfähigkeit von Komplex und freien Komponenten, z.B. gegenüber Metallchloriden, im wesentlichen gleich ist.

Um so erstaunlicher ist der deutliche Unterschied in dem Verhalten gegen Disilan. Im Gegensatz zur leichten Spaltbarkeit bei Gegenwart von freiem Lithiumalanat ist Disilan gegenüber den Komplexen aus Lithiumalanat und Aluminiumwasserstoff (zur Vereinfachung im folgenden als $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$ formuliert) nahezu stabil. Die große Neigung des Lithiumalanats und des Aluminiumwasserstoffs zur Komplexbildung verhindert demnach die für die Spaltung von Disilan notwendige Aktivierung unter Komplexbildung, die nach Gleichung 8 verlaufen müßte:



Auch die Bildung eines komplexen Hydrids $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3 \cdot \text{Si}_2\text{H}_6$ nach Gleichung 9:

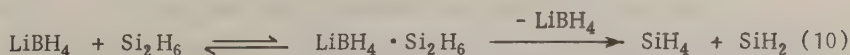


erfolgt, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Umfange, so daß auch von dieser Seite her keine Aktivierung des Disilans möglich ist (vgl. Seite 11).

d. Einwirkung von Disilan auf Lithiumboranat

In einem abgeschlossenen System wurde Disilan mit Lithiumboranat in Diäthyläther 15 Std. bei ZT umgesetzt (Molverhältnis $\text{Si}_2\text{H}_6 : \text{LiBH}_4 = 10,70$ zu $4,55$). Dabei konnte nach Aufarbeitung der Reaktionsprodukte kein Monosilan isoliert werden; das eingesetzte Disilan ließ sich quantitativ wiedergewinnen (Versuch 5).

Lithiumboranat besitzt offensichtlich, im Gegensatz zum Lithiumalanat (siehe Seite 5-7), nicht die Fähigkeit, Disilan durch Komplexbildung zu aktivieren;



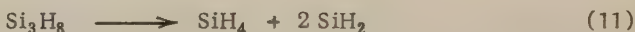
Das Gleichgewicht 10 liegt völlig auf der linken Seite. Dies ist verständlich, da das Bor im BH_4^- -Ion koordinativ abgesättigt ist und daher mit dem Disilan keinen Komplex mehr zu bilden vermag (siehe hierzu Seite 11).

2. Umsetzung von Trisilan Si_3H_8

a. Einwirkung von Trisilan auf Lithiumalanat

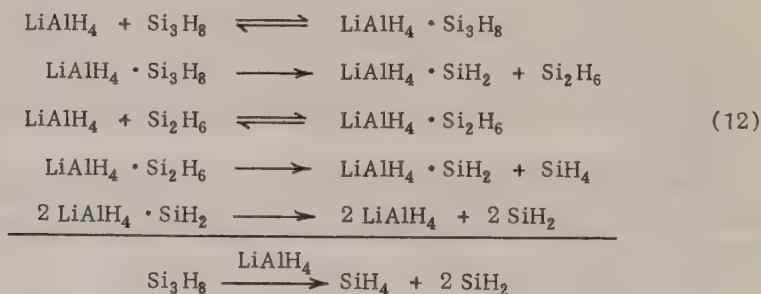
Trisilan Si_3H_8 wurde mit einer ätherischen Lithiumalanat-Lösung bei ZT umgesetzt. Dabei ließ sich langsame SiH_4 -Entwicklung beobachten, die nach 40 Minuten zum Stillstand kam, als genau soviele mMol Monosilan entstanden waren, wie mMol Trisilan eingesetzt wurden (Versuch 6).

Die Reaktion war unter quantitativer Zersetzung des Trisilans nach Gleichung 11 verlaufen:



Außer dem leichtflüchtigen Monosilan entstand Silen SiH_2 , das als nichtflüchtiges, hochviskoses Öl neben festem Lithiumalanat nach Abzug des Äthers anfiel.

Das zum Disilan analoge Verhalten des Trisilans in ätherischer LiAlH_4 -Lösung (vgl. Seite 5) läßt den Schluß zu, daß es sich hier ebenfalls um eine katalytische Spaltung handelt. Dabei ist anzunehmen, daß der erste Reaktionsschritt der Spaltung, ähnlich der Reaktion mit Disilan, in einer Komplexbildung des Lithiumalanats mit Trisilan (vermutlich $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Si}_3\text{H}_8$) besteht. In diesem aktivierten Zwischenzustand des Trisilans ist eine Verschiebung eines Wasserstoffatoms, wahrscheinlich über Wasserstoffbrücken, möglich, wodurch zunächst Si_2H_6 und 1 SiH_2 entstehen. Durch eine nochmalige Anlagerung von Lithiumalanat an das Disilan entsteht schließlich SiH_4 und weiteres SiH_2 :



An Stelle eines stufenförmigen Reaktionsablaufs unter SiH_2 -Abspaltung wäre auch eine direkte Abwanderung eines H-Atoms denkbar, ohne daß Disilan nach Gleichung 13 zwischen gebildet werden müßte:



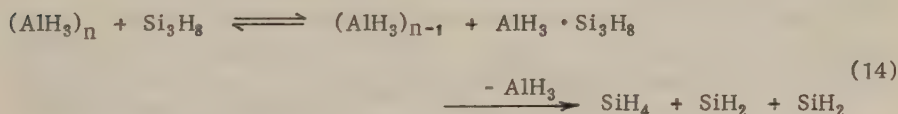
(zum Reaktionsmechanismus vgl. Seite 11).

Bei der Spaltung von Trisilan handelt es sich um eine Disproportionierungsreaktion, bei der die Oxydationsstufen +3 +2 +3 des Trisilans in die Oxydationsstufen +2 +2 der beiden Silen-moleküle und +4 des Monosilans übergehen. Es ist anzunehmen, daß Silen SiH_2 , als Derivat des zweiwertigen Siliciums mit einem Elektronensextett, intermediär frei entsteht, sich aber bald nach der Entstehung zu hochmolekularem, nichtflüchtigem Polysilen $(\text{SiH}_2)_n$ polymerisiert (vgl. Seite 7 und 41).

b. Einwirkung von Trisilan auf Aluminiumwasserstoff

Trisilan wurde bei ZT mit einer Lösung von Aluminiumwasserstoff in Diäthyläther umgesetzt. Dabei ließ sich nur eine sehr geringe SiH_4 -Entwicklung beobachten (Versuche 7 und 11).

Die große Neigung des Aluminiumwasserstoffs, sich zu hochmolekularen Aggregaten zusammenzulagern, verhindert weitgehend, ähnlich wie bei Disilan, die Ausbildung von Komplexen mit Trisilan und damit eine Aktivierung:



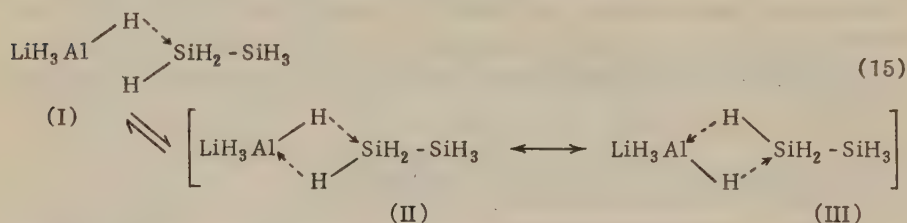
Das Gleichgewicht liegt nahezu quantitativ auf der linken Seite der Gleichung 14, so daß nur in geringem Umfange (1,7 u. 3,5%) Spaltung von Trisilan erfolgen kann (siehe Seite 14).

3. Zum Reaktionsmechanismus der Spaltung von Disilan und Trisilan mit Metallhydriden

Aus den Abschnitten 1 und 2 geht hervor, daß die Spaltung von Disilan und Trisilan in Monosilan und Silen nach Gleichung 4d und 11 wesentlich von der Aktivierung der Silane durch Komplexbildung mit dem Metallhydrid abhängt. Während Lithiumalanat mit Disilan und Trisilan relativ stabile Komplexe $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Si}_2\text{H}_6$ bzw. $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Si}_3\text{H}_8$ bilden kann, nimmt die Neigung der Silane zur Komplexbildung mit AlH_3 , $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$ und LiBH_4 stark ab.

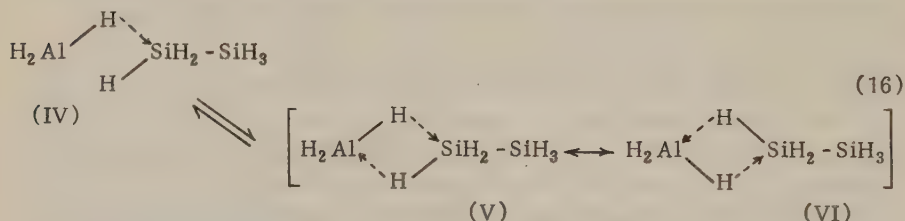
Im folgenden soll der Zusammenhang zwischen katalytisch wirksamem Metallhydrid und der Disproportionierungsreaktion näher untersucht werden.

Das Aluminium im Lithiumalanat ist wie das Silicium im Disilan und Trisilan koordinativ ungesättigt. Der Komplex nach Formel I kommt dadurch zustande, daß sich vom H^- -Anion des LiAlH_4 eine Wasserstoffbrücke zum Silan hin ausbildet. Der Komplex kann dadurch stabilisiert werden, daß ein H^- -Anion des Silans eine weitere Wasserstoffbrückenbindung zum Aluminium hin eingeht; die Formeln II und III stellen die möglichen Resonanzstrukturen dar.



Entsprechende Formeln gelten für Trisilan.

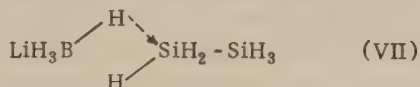
Analoge Strukturen lassen sich auch beim Aluminiumwasserstoff formulieren (IV-VI):



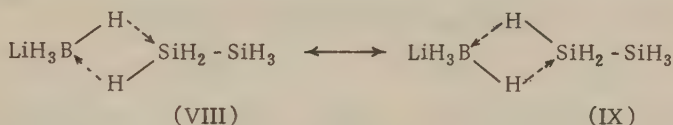
Da jedoch wegen der Polymerisation des Aluminiumwasserstoffs AlH_3 zu $(\text{AlH}_3)_n$ die freien, bindungsfähigen Koordinationsstellen des Aluminiums weitgehend blockiert werden, ist zwar die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen vom Aluminium zum Silicium nach Formel IV, nicht aber - bzw. nur in sehr geringem Umfange - die Stabilisierung durch die Resonanzstrukturen V und VI möglich. Der Komplex zwischen Aluminiumwasserstoff und dem Silan wird daher so kurzlebig, daß er zerfällt, bevor Spaltung des Silans nach Gleichung 7 bzw. 14 eintreten kann.

Die gleichen Überlegungen gelten auch für $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$. Auch hier ist eine Wasserstoff-Brückenbindung vom Aluminium zum Silicium analog I und IV möglich. Die Stabilisierung des Komplexes durch Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen vom Silicium zum Aluminium ist jedoch wegen der Blockierung der bindungsfähigen Koordinationslücken am Aluminium nicht möglich (siehe Seite 8).

Lithiumboranat kann mit Disilan (das gleiche gilt vermutlich für Trisilan) den Komplex VII



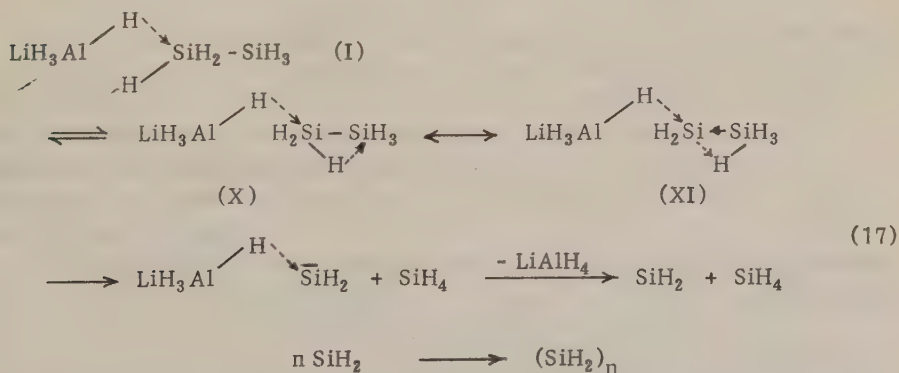
bilden. Da das Bor im Lithiumboranat bereits die maximale Koordinationszahl 4 erreicht hat, ist eine Stabilisierung gemäß VIII und IX nicht möglich.



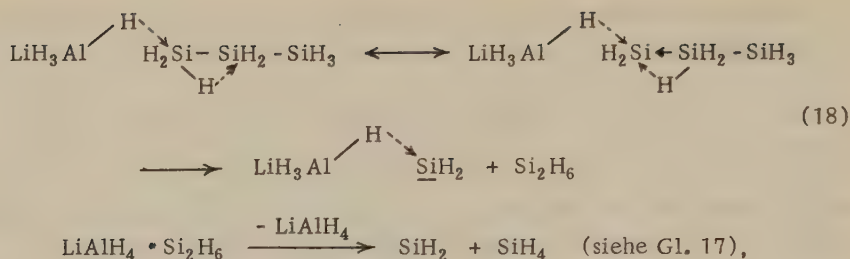
Der Komplex zerfällt, bevor Spaltung in Monosilan und Silen eintritt.

Der Spaltungsmechanismus muß beim Lithiumalanat, das praktisch als einziges Hydrid einen stabilisierten Silan-Komplex - im Gleichgewicht mit seinen Komponenten - zu bilden vermag, folgendermaßen formuliert werden:

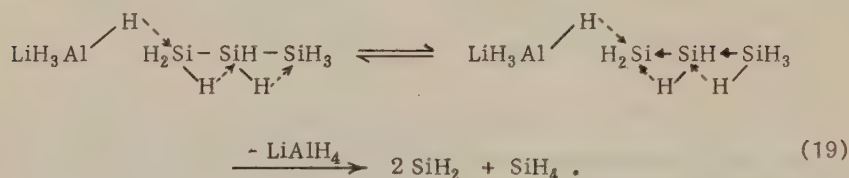
Durch Verschiebung eines Hydrid-Ions zur freien SiH_3 -Gruppe über eine Wasserstoffbrückenbindung (X) wird das SiH_4 -Molekül bereits vorgebildet (XI). Nach Abwanderung des Si-Si-Bindungselektronenpaares an die SiH_2 -Gruppe wird Monosilan frei. Durch Abspaltung von LiAlH_4 entsteht freies Silen SiH_2 mit zweiwertigem Silicium (Elektronensextett), das sich anschließend durch Polymerisation stabilisiert (siehe Seite 47):



In gleicher Weise läßt sich die Spaltung von Trisilan mit Lithiumalanat über einen instabilen Komplex $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Si}_3\text{H}_8$ erklären, wobei entweder ein stufenweiser Abbau erfolgt:

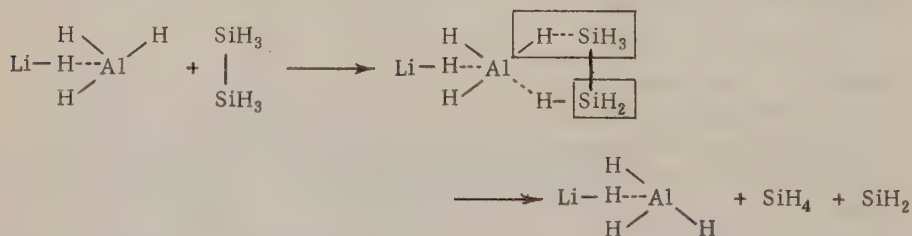


oder gleichzeitig zwei SiH_2 -Moleküle abgespalten werden:



Auch in diesem Falle entsteht freies Silen mit zweiwertigem Silicium (Elektronensextett), das sich durch Polymerisation stabilisiert (siehe Seite 41), neben Monosilan SiH_4 .

Eine andere Möglichkeit anstelle von (17) zur Deutung der asymmetrischen Spaltung von Si_2H_6 in SiH_4 und SiH_2 durch LiAlH_4 bestünde in folgendem Reaktionsmechanismus:



Allerdings ergäbe sich dann keine Analogie zur Spaltung von Disilanen durch Basen (S. 23).

4. Umsetzung von Hexachlor-disilan Si_2Cl_6

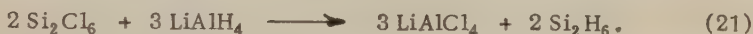
a. Reaktion von Hexachlor-disilan mit Lithiumalanat bei tiefen Temperaturen

Hexachlor-disilan wird von Lithiumalanat in Diäthyläther durch langsame Erwärmung von -190°C auf ZT quantitativ zu Disilan hydriert (Versuch 8):

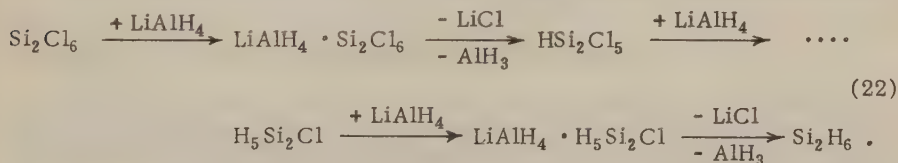


Dagegen wurde bei schnellem Auftauen eines Reaktionsgemisches von Hexachlor-disilan und Lithiumalanat in Diäthyläther von -190°C auf ZT geringe SiH_4 -Entwicklung (12,2%) beobachtet (Versuch 9), (vgl. dazu Abschnitt 4b).

Während bei Verwendung von überschüssigem Lithiumalanat bzw. der nach (20) stöchiometrisch erforderlichen Menge nur der LiH-Anteil des Lithiumalanats unter Bildung von LiCl und AlH_3 verbraucht wird, beteiligt sich bei Anwendung eines Unterschusses an LiAlH_4 auch der Aluminiumwasserstoff an der Reaktion ¹⁸⁾:



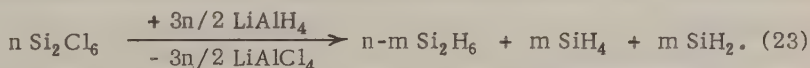
Der Ablauf der Reaktion erfolgt wahrscheinlich über eine sehr reaktionsfähige Komplexverbindung, vermutlich $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Si}_2\text{Cl}_6$:



Ähnlich läßt sich die Formulierung auch mit der Aluminiumwasserstoff-Komponente oder den daraus entstehenden Chloralanen ($\text{AlH}_3\text{-}_n\text{Cl}_n$) durchführen.

b. Reaktion von Hexachlor-disilan mit Lithiumalanat bei Zimmertemperatur

Im Gegensatz zur quantitativen Bildung von Disilan bei tiefen Temperaturen (siehe Abschn. 4a) wurde Hexachlor-disilan durch Umsetzung mit einer Lösung von Lithiumalanat in Diäthyläther bei ZT (20°C) (30minütige Reaktionsdauer) nur in einer Ausbeute von 34,8% zu Disilan hydriert. Das dem Rest von 65,2% Hexachlor-disilan entsprechende Silicium erschien zur Hälfte als flüchtiges Monosilan, zur andern Hälfte in Form eines nichtflüchtigen Silans, vermutlich Silen (SiH_2)_n (Versuch 10).



Bei der Umsetzung von Hexachlor-disilan mit Lithiumalanat bei 0°C ergaben sich ähnliche Ergebnisse ²⁵⁾. Die SiH_4 -Entwicklung trat in vollem Umfange während der Hydrierungsreaktion auf. Anschließende Einwirkung von Hydrid $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$, $\text{AlH}_n\text{Cl}_{3-n}$ auf das Reaktionsgemisch (30-60 Minuten) hatte

nur noch ganz geringfügige SiH_4 -Entwicklung zur Folge (vgl. dazu Versuche 8, 10).

Diese Tatsache steht in Einklang mit den in Abschnitt 1b und 1c (Seite 7 und 8) beschriebenen Ergebnissen.

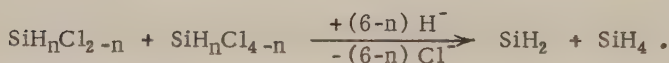
Das Auftreten von Monosilan bei der Hydrierung von Hexachlor-disilan mit Lithiumalanat in Diäthyläther bei 0° bzw. ZT läßt sich dadurch erklären, daß der intermediär auftretende Komplex $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Si}_2\text{Cl}_6$ nicht nur nach Gleichung 22 unter Hydrierung von Hexachlor-disilan zu Disilan reagieren, sondern daß auch eine der Gleichung 4 analoge, katalytische Spaltung unter Bildung von SiCl_4 und SiCl_2 eintreten kann:



Sowohl SiCl_2 als auch SiCl_4 werden in einem zweiten Reaktionsschritt durch Lithiumalanat zu SiH_2 und SiH_4 hydriert:



In gleicher Weise, wie der Komplex $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Si}_2\text{Cl}_6$, können natürlich auch die in Gleichung 22 auftretenden, teilhydrierten Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Si}_2\text{H}_n\text{Cl}_{6-n}$ nach Gleichung 24 und 25 reagieren:



Nach den Ergebnissen der Diplomarbeit (siehe Seite 20) ist sogar zu erwarten, daß die teilhydrierten Chlorsilan-Komplexe $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Si}_2\text{H}_n\text{Cl}_{6-n}$ leichter unter Spaltung der Si-Si-Bindung reagieren als $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Si}_2\text{Cl}_6$. Dort wurde nämlich festgestellt, daß das Ausmaß der Spaltung geringer wird, wenn die (flüchtigen) teilhydrierten Produkte aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Die Bildung von Monosilan bei der Hydrierung von Hexachlor-disilan mit Lithiumalanat kann jedoch auch noch auf andere Weise erklärt werden. Man kann annehmen, daß nach Gleichung 22 zunächst Disilan gebildet wird, das dann in einer Sekundärreaktion zu Monosilan und Silen gespalten wird (vgl. Seite 5). Dieser Reaktionsmechanismus muß jedoch aus folgendem Grunde ausgeschlossen werden:

Während die Reaktion von Hexachlor-disilan mit Lithiumalanat außerordentlich schnell abläuft und innerhalb weniger Minuten quantitativ zu den Reaktionsprodukten Disilan, Monosilan und Silen führt, ist die Spaltung von Disilan mit

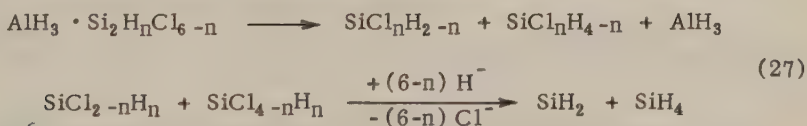
Lithiumalanat (vgl. Seite 5) eine langsame Reaktion, die wesentlich mehr Zeit (etwa eine Stde.) in Anspruch nimmt. Das in der schnellen Reaktion - ausschließ- lich während der Hydrierung (vgl. Versuch 10) - entstandene Monosilan kann da- her nicht aus der Spaltung von Disilan hervorgegangen sein.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Komplexes $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Si}_2\text{Cl}_6$ - bzw. der ent- sprechenden teilhydrierten Verbindungen $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Si}_2\text{H}_n\text{Cl}_{6-n}$ -, der nach den Gleichungen 22, 24 und 25 unter Hydrierung zu Disilan bzw. unter Spaltung zu Monosilan und Silen weiterreagiert, ist also offensichtlich wesentlich größer als die Bildungsgeschwindigkeit des Komplexes $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Si}_2\text{H}_6$ (siehe Seite 7).

Die Si-Si-Bindung im Disilan ist daher gegenüber einer Disproportionierung stabiler als im Hexachlor-disilan.

Daß das bei der Umsetzung von Hexachlor-disilan mit Lithiumalanat gebildete Monosilan nicht einer Spaltung von Disilan entstammt, sondern durch Spaltung von Hexachlor-disilan bzw. seiner teilhydrierten Derivate gemäß Gleichung 24 oder 26 und durch nachfolgende Hydrierung von SiCl_4 oder $\text{SiCl}_n\text{H}_{4-n}$ entstanden ist, geht auch noch aus folgender Beobachtung hervor:

Bei der Umsetzung von Hexachlor-disilan mit Aluminiumwasserstoff ent- standen 10,2% Monosilan (siehe Diplomarbeit Seite 53). Auf Seite 7 wurde jedoch ausgeführt, daß Disilan durch Aluminiumwasserstoff nur spurenweise gespalten wird, da sich der Komplex $\text{AlH}_3 \cdot \text{Si}_2\text{H}_6$ nur in geringem Ausmaß bildet. Die Bildungstendenz des Komplexes $\text{AlH}_3 \cdot \text{Si}_2\text{Cl}_6$ bzw. $\text{AlH}_3 \cdot \text{Si}_2\text{H}_n\text{Cl}_{6-n}$ ist offen- sichtlich größer, so daß Spaltung gemäß



und anschließende Hydrierung der Spaltprodukte eintreten kann.

Es geht hieraus klar hervor, daß das Auftreten von Monosilan nicht aus der Spaltung von primär gebildetem Disilan erklärt werden kann, sondern durch vorgelagerte Spaltung von $\text{Si}_2\text{Cl}_n\text{H}_6-n$ erklärt werden muß^{†)}.

^{†)} Auch die von A.E.FINHOLT, A.C.BOND, K.E.WILZBACH und H.I. SCHLESINGER¹⁸⁾, sowie von H.S.GUTOWSKY und E.O.STEJSKAL¹⁹⁾ und von G.W.BETHKE und M.K.WILSON²⁰⁾ bereits beobachtete SiH_4 -Entwick- lung bei der Hydrierung von Hexachlor-disilan mit Lithiumalanat ist nach unseren Beobachtungen auf asymmetrische Spaltung der Si-Si-Bindung unter Bildung von SiH_4 und SiH_2 zurückzuführen.

5. Umsetzung von Oktachlor-trisilan Si_3Cl_8

a. Reaktion von Oktachlor-trisilan mit Lithiumalanat bei tiefen Temperaturen

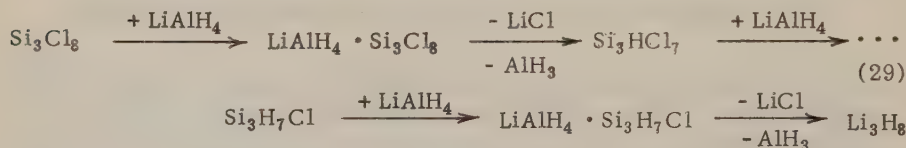
Analog der von A.E.FINHOLT, A.C.BOND, K.E.WILZBACH und H.I.SCHLESINGER ¹⁸⁾ aufgefundenen Methode zur Darstellung von Disilan aus Hexachlordisilan und Lithiumalanat wurde versucht, das bis jetzt nur aus Siliciden durch Zersetzung mit Säuren ³⁾ erhältliche Trisilan Si_3H_8 durch Hydrierung von Oktachlor-trisilan Si_3Cl_8 darzustellen,

Bei der Umsetzung von Oktachlor-trisilan mit Lithiumalanat in Diäthyläther wurde unter langsamem Auftauen des Reaktionsgemisches von -190°C auf ZT quantitativ Trisilan nach Gleichung 28 gebildet:



Während bei Verwendung der nach Gleichung 28 stöchiometrischen Menge Lithiumalanat nur der Lithiumhydrid-Anteil verbraucht wird und Aluminiumwasserstoff und Lithiumchlorid als weitere Reaktionsprodukte neben Si_3H_8 entstehen, (Versuch 11), beteiligt sich bei Anwendung eines Unterschusses an Lithiumalanat auch der Aluminiumwasserstoff an der Reaktion (vgl. dazu die Umsetzung von Si_2Cl_6 mit LiAlH_4 auf Seite 14).

Die Reaktion verläuft vermutlich - ähnlich der Si_2Cl_6 -Reaktion, - vgl. Seite 15 - über einen sehr reaktionsfähigen Lithiumalanat-Komplex:

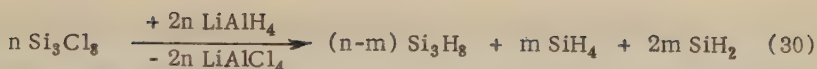


Ähnlich läßt sich die Formulierung auch mit Aluminiumwasserstoff durchführen.

b. Reaktion von Oktachlor-trisilan mit Lithiumalanat bei Zimmertemperatur

In der HV-Apparatur wurde Oktachlor-trisilan mit einer ätherischen Lösung von Lithiumalanat bei ZT (20°C) umgesetzt (Versuch 12).

Im Gegensatz zur quantitativen Ausbeute an Trisilan durch Umsetzung bei tiefer Temperatur (siehe oben) entstanden hier nur 28,1% des erwarteten Trisilans. Der Rest (71,9%) wurde zu flüchtigem Monosilan und einem nichtflüchtigen Siliciumwasserstoff, vermutlich Silen SiH_2 , gespalten.



Da die SiH_4 -Entwicklung spontan während der Hydrierung erfolgte, ist es unwahrscheinlich, daß katalytische Spaltung von bereits gebildetem Trisilan nach Gleichung 11 (siehe Seite 10) erfolgte. Die Spaltung muß vielmehr beim Okta-chlor-trisilan bzw. den teilhydrierten Derivaten einsetzen, wie es analog beim Hexachlor-disilan der Fall ist (siehe Seite 16). Durch anschließende Hydrierung der Spaltprodukte entstehen SiH_4 und SiH_2 .

II. Umsetzungen von Silanen und Chlorsilanen $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ (X = H oder Cl) mit Basen

1. Umsetzung von Disilan Si_2H_6

Die Spaltung von Disilan mit Metallhydriden wurde so gedeutet, daß die Koordinationslücken der Siliciumatome durch Komplexbildung mit dem Metallhydrid geschlossen werden (siehe Seite 11). In den Disilan-Metallhydrid-Komplexen wird das Disilan aktiviert, so daß asymmetrische Spaltung in Monosilan und Silen eintreten kann. Es konnte gezeigt werden, daß die Spaltung um so leichter verläuft, je stabiler der zur Aktivierung des Disilans notwendige Komplex ist.

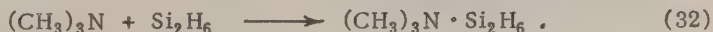
Es lag nahe, an Stelle von Metallhydriden Basen B als Spaltungskatalysatoren zu verwenden, die mittels ihrer freien Elektronenpaare ebenfalls in der Lage sein müßten, Komplexe mit Disilan zu bilden und in gleicher Weise wie die Metallhydride eine Spaltung der Komplexe zu bewirken:



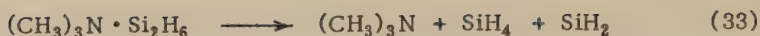
Im folgenden wurden drei Basen untersucht, nämlich Trimethylamin, Pyridin und OH^- -Ionen.

a. Umsetzung von Disilan mit Trimethylamin

Bei der Umsetzung von Disilan mit Trimethylamin trat keine Reaktion unter SiH_4 -Entwicklung (Versuch 13) ein. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß sich unter den Reaktionsbedingungen (-100°C HV und ZT HV) kein Addukt aus Disilan und Trimethylamin bildet:



Es wäre allerdings auch denkbar, daß zwar Komplexbildung nach Gleichung 32 eintritt, der Komplex jedoch stabil ist und nicht analog Gleichung 31 und gemäß:



gespalten wird.

Die Tatsache, daß sich das Reaktionsgemisch aus Disilan und Trimethylamin bei -100°C unverändert abdestillieren ließ, zeigt jedoch, daß sich der Komplex $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{Si}_2\text{H}_6$ nicht gebildet hat.

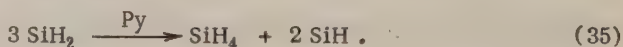
b. Umsetzung von Disilan mit Pyridin

Disilan wurde in Gegenwart von Pyridin bei ZT im Verlaufe einer Woche quantitativ zersetzt (Versuch 14); dabei wurden 58,9% des Siliciums als Monosilan entwickelt, der Rest von 41,1% lag als gelb bis rot gefärbter Festkörper vor, dem nach der Stoffbilanz die Zusammensetzung $\text{SiH}_{1,56}$ zukam. Das Pyridin ließ sich nahezu quantitativ vom Festkörper abtrennen, wirkt also nur katalytisch; der Rückstand färbte sich dabei hellgelb ⁺).

Pyridin bildet also offensichtlich im Gegensatz zu Trimethylamin mit Disilan einen Komplex, wodurch das Disilan die für die Spaltung der Si-Si-Bindung nötige Aktivierung erhält. Die Reaktion muß daher folgendermaßen formuliert werden:



Wie in einem Sonderversuch festgestellt wurde (Versuch 15), zerfällt nun das SiH_2 - dargestellt aus Si_2H_6 und LiAlH_4 - in Gegenwart von Pyridin langsam weiter unter SiH_4 -Entwicklung, wobei vermutlich als stabile Endstufe die Zusammensetzung $(\text{SiH})_n$ angestrebt wird:



Der Reaktionsrückstand $\text{SiH}_{1,56}$ bestand demnach aus einem Gemisch von Silen SiH_2 und Silin SiH , welches mit Pyridin, der Rotfärbung nach zu schließen, instabile Anlagerungsverbindungen zu bilden vermag.

⁺) Eine ähnliche Zersetzung wurde bereits von A. STOCK und C. SOMIESKI ¹⁶⁾ beobachtet. Sie erhielten bei den Umsetzungen von Disilan mit Alkalimetallen bei ZT flüchtiges SiH_4 und nichtflüchtige Siliciumwasserstoffe der Zusammensetzung $\text{SiH}_{1,0-1,7}$.

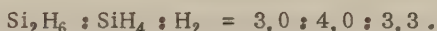
c. Umsetzung von Disilan mit Trimethylamin in Gegenwart von Wasser bei -78°C

Nachdem sich gezeigt hatte, daß Pyridin - im Gegensatz zu Trimethylamin - in der Lage ist, Disilan katalytisch zu spalten, sollte nun die Wirksamkeit von OH^- -Ionen als Spaltungskatalysator untersucht werden.

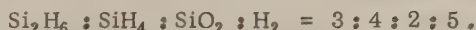
Die OH^- -Ionen wurden durch Reaktion von Trimethylamin mit Wasser nach $\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{HOH} \rightarrow \text{HN}(\text{CH}_3)_3^+ + \text{OH}^-$ erzeugt.

Der Versuch wurde so durchgeführt, daß Wasser in einem Reaktionskolben an der HV-Apparatur eingefroren und dazu ein Gemisch von Disilan und Trimethylamin kondensiert wurde (Versuch 16). Beim Erwärmen auf -78°C entwickelte sich in einer sehr lebhaften Reaktion Monosilan im Gemisch mit Wasserstoff.

Das ganzzahlige Verhältnis der flüchtigen Umsetzungsprodukte errechnete sich zu:

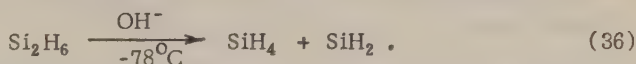


Anschließendes Erwärmen des Reaktionsrückstandes auf 30° bis 40°C hatte weitere Wasserstoffentwicklung zur Folge. Der Rest des nicht als Monosilan gewonnenen Siliciums fiel als Kieselsäure in der wäßrigen Lösung an. Das gesamte Umsetzungsverhältnis lautete nach der Stoffbilanz:



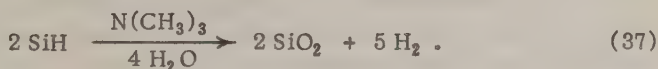
Der Reaktionsablauf läßt sich zwanglos über die asymmetrische Spaltung des Disilans erklären:

Disilan disproportioniert unter Einwirkung der OH^- -Ionen zu SiH_4 und SiH_2 :

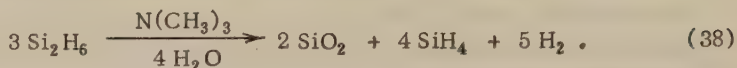


Wie bei der Umsetzung von Pyridin mit Disilan reagiert auch hier das entstandene Silen unter Bildung von Monosilan und Silin nach Gleichung 35 weiter ($3 \text{ SiH}_2 \rightarrow \text{SiH}_4 + 2 \text{ SiH}$). Während die Zersetzung von Silen bei Gegenwart von Pyridin jedoch unvollständig war, verlief sie hier quantitativ. Es wurde daher mehr Monosilan isoliert, als Gleichung 36 entsprach, nämlich entsprechend Gleichung 36 und 35 4 Mol SiH_4 auf 3 Mol eingesetztes Disilan ($3 \text{ Si}_2\text{H}_6 \rightarrow 4 \text{ SiH}_4 + 2 \text{ SiH}$).

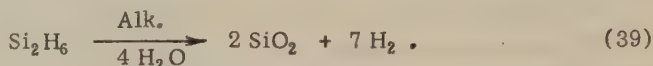
Silin (SiH)_x konnte jedoch nicht isoliert werden, da es unter den Reaktionsbedingungen mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Kieselsäure zersetzt wird:



Die Gesamtreaktion wird somit durch Gleichung 38 wiedergegeben:



Disilan, Monosilan und Silen werden im Gegensatz zu Silin bei -78°C nicht hydrolysiert. Setzt man Disilan mit einer wäßrigen Lösung von Basen bei ZT um, so erhält man pro Mol Disilan 7 Mol H_2 ³⁾:



Bei ZT erfolgt vollständige Zersetzung des Disilans zu SiO_2 und H_2 ; SiH_4 kann nicht isoliert werden.

2. Umsetzung von Hexachlor-disilan Si_2Cl_6

Bei den Spaltungsreaktionen von Disilan, Trisilan, Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan mit Metallhydriden hatte sich gezeigt, daß die Si-Si-Bindung im Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan einer asymmetrischen Spaltung wesentlich leichter zugänglich ist, als die Si-Si-Bindung im Disilan und Trisilan. Es war daher zu erwarten, daß auch durch Anwendung von Amin als Spaltungskatalysator die Siliciumhalogenide Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 leichter gespalten werden als die entsprechenden Silane. Es wurde daher die Disproportionierung von Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan bei Gegenwart von Trimethylamin untersucht.

a. Bisher bekannte Umsetzungen von Chlorsilanen mit organischen Basen

Umsetzungen von Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan mit organischen Basen sind in der Literatur bereits beschrieben.

U. WANNAGAT ²¹⁾ setzte Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan mit Pyridin um. Er erhielt dabei neben $\text{SiCl}_4 \cdot \text{Py}_2$ ein Produkt, das er als $\text{SiCl}_2 \cdot \text{Py}$ beschrieb. Nähere Angaben über den Reaktionsablauf liegen jedoch nicht vor.

Die Umsetzung von Hexachlor-disilan mit Trimethylamin wurde später von C. J. WILKINS ²²⁾ untersucht. Er erhielt Siliciumtetrachlorid und ein festes Reaktionsprodukt der Zusammensetzung $\text{SiCl}_{2,05-2,10}$. Der Reaktionsablauf wurde jedoch nicht näher behandelt.

G. URRY ²⁶⁾ untersuchte ebenfalls die Reaktion von Hexachlor-disilan mit Trimethylamin. Dabei stellte er das intermediäre Auftreten einer violetten Substanz fest, die langsam in einen gelben Festkörper überging, den er als höheres Chlorsilan der Formel $\text{Cl}_3\text{Si}-(\text{SiCl}_2)_n-\text{SiCl}_3$ beschrieb. Die als Zwischenverbindung auftretende violette Substanz veranlaßte ihn zur Annahme eines Reaktionsablaufs nach einem Radikalmechanismus.

Während unserer eigenen Untersuchungen zur Reaktion von Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan mit Trimethylamin erschien von G. URRY und A. KACZMAR-CZYK ²⁷⁾ eine neue Arbeit zu diesem Problem, in der von der katalytischen Spaltung des Hexachlor-disilans mit Trimethylamin unter Bildung von Siliciumtetrachlorid und Si_2Cl_4 berichtet wird.

b. Umsetzung von Hexachlor-disilan mit katalytischen Mengen Trimethylamin

Bei der Umsetzung von Hexachlor-disilan (11,74 mMol) mit katalytischen Mengen Trimethylamin (0,2 mMol) in der HV-Apparatur schieden sich aus der farblosen Flüssigkeit bei ZT allmählich weiße Kristalle ab, wobei gleichzeitig Siliciumtetrachlorid gebildet wurde.

Innerhalb von zwei Std., war das Hexachlor-disilan praktisch quantitativ zu Siliciumtetrachlorid und dem kristallinen Körper umgesetzt (Versuch 18).

37,5 Mol% des als Hexachlor-disilan eingesetzten Siliciums wurden als Siliciumtetrachlorid isoliert, während die übrigen 62,5 Mol% Silicium als kristallines Chlorsilan anfielen, für welches sich nach der Stoffbilanz und der Analyse die Bruttozusammensetzung $\text{SiCl}_{2,4}$ errechnete. Aus dem ganzzahligen Verhältnis der Umsetzungsprodukte



folgt die Bruttogleichung:



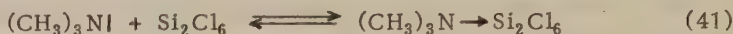
Die hier aufgefundene Zusammensetzung des kristallinen Reaktionsprodukts $\text{SiCl}_{2,4}$ deckt sich nicht mit den bisherigen Ergebnissen der Literatur, nach denen das feste Chlorsilan die Formel $\text{SiCl}_{2,05-2,01}$ (C. J. WILKINS ²²⁾) bzw. $\text{SiCl}_{2,33}$ (G. URRY und A. KACZMARCZYK ²⁷⁾) hat.

G. URRY ²⁶⁾ beschäftigte sich mit dem Reaktionsablauf, wofür er einen Radikalmechanismus annahm. Dieser erscheint jedoch sehr unwahrscheinlich, da die Reaktion schon bei -40°C beginnt (siehe Versuch 17) und eine Radikalbildung aus Hexachlor-disilan unter Einwirkung von Trimethylamin bei dieser Temperatur kaum zu erwarten ist.

Dagegen läßt sich die Reaktion sehr einleuchtend über einen polaren Mechanismus formulieren, wie es auf Grund der LEWIS-Base Trimethylamin als Katalysator nicht anders zu erwarten ist.

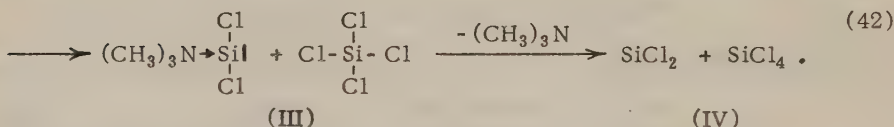
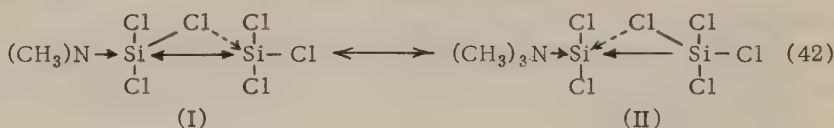
Hexachlor-disilan lagert bei Temperaturen unter -90°C zwei Mol Trimethylamin, bis -40°C ein Mol Trimethylamin zu $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{ N}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ an ²⁷⁾. Demnach ist der primäre Reaktionsschritt der Zersetzung von Hexachlor-disilan mit Trimethylamin die Anlagerung der LEWIS-Base

Trimethylamin mit seinem freien Elektronenpaar an ein koordinativ ungesättigtes Siliciumatom des Hexachlor-disilans:



Durch die Komplexbildung mit Trimethylamin erhält das Hexachlor-disilan die für den Zerfall in SiCl_2 und SiCl_4 nötige Aktivierung. Dies läßt sich im einzelnen folgendermaßen verstehen:

Durch den Eintritt des Trimethylamins erhält das eine Siliciumatom des Hexachlor-disilans eine starke, negative Aufladung, wodurch die Ausbildung von Chlorbrückenbindungen zum anderen Siliciumatom gefördert wird (I). Auf diese Weise wird das SiCl_4 -Molekül vorgebildet (II). Nach Abwanderung des Si-Si-Bindungselektronenpaares an das erste Siliciumatom wird SiCl_4 in Freiheit gesetzt (III):



Als zweites Reaktionsprodukt entsteht nach Abspaltung von Trimethylamin Dichlorsilen SiCl_2 , in dem das Silicium zweibindig ist und ein Elektronensextett besitzt. Dichlorsilen fällt jedoch nicht frei in Substanz an (IV), sondern es stabilisiert sich mit Siliciumtetrachlorid zu einem weißen, kristallinen Chlorsilan der Zusammensetzung $\text{SiCl}_{2,4} = \text{SiCl}_4 \cdot 4 \text{SiCl}_2$. Dieses Reaktionsprodukt wird in Abschnitt III gesondert behandelt.

Wie schon bei den Umsetzungen der Silane und Chlorsilane mit Hydriden, ist auch hier die Wasserstoffverbindung gegenüber Basen stabiler als die Chlorverbindung. Während Disilan von Trimethylamin nicht angegriffen wird, disproportioniert sich Hexachlor-disilan quantitativ zu SiCl_4 und $\text{SiCl}_{2,4}$.

c. Umsetzung von Hexachlor-disilan mit Trimethylamin unter verschiedenen Bedingungen

Während bei der Umsetzung von Hexachlor-disilan mit Spuren Trimethylamin quantitativ SiCl_4 und $\text{SiCl}_{2,4}$ entstanden, traten bei Anwendung von mehr Trimethylamin auch gefärbte Produkte auf.

So ließ sich durch langsames Auftauen eines Reaktionsgemisches von Hexachlor-disilan und Trimethylamin im Molverhältnis 20,00 : 9,96 bei -40°C Violettfärbung beobachten. Durch weiteres Auftauen verstärkte sich die Farbe, verschwand jedoch bei Erwärmen auf Zt, während sich weiße Kristalle von $\text{SiCl}_{2,4}$ allmählich abschieden; schließlich entstanden noch gelb bis braun gefärbte Produkte.

An Stelle der nach Gleichung 40 auf Seite 23 erwarteten 15,00 mmol Siliciumtetrachlorid waren bei ZT nach 60 Stunden 20,58 mmol entstanden (Versuch 17). Dies läßt sich nur durch Zersetzung von $\text{SiCl}_{2,4}$ mit Trimethylamin unter weiterer SiCl_4 -Abspaltung erklären, wodurch gelb bis braun gefärbte Siliciumchloride der mittleren Zusammensetzung $\text{SiCl}_{1,94}$ entstanden. 5stündiges Erwärmen des Reaktionsrückstandes auf $70-80^{\circ}\text{C}$ hatte weitere SiCl_4 -Abspaltung zur Folge unter Bildung von $\text{SiCl}_{1,66}$.

Ein ähnliches Ergebnis zeigte ein Versuch zur Umsetzung von Hexachlor-disilan mit Trimethylamin im Molverhältnis 11,64 : 3,90 bei 100°C (Versuch 19). Nach 48stündigem Erhitzen hatte sich ein festes, braunes Siliciumchlorid der Zusammensetzung $\text{SiCl}_{1,58}$ gebildet.

Das Auftreten der violetten Substanz bei Umsetzung von Hexachlor-disilan mit mehr als nur einer Spur Trimethylamin läßt sich vermutlich auf das intermediär frei auftretende Dichlorsilan SiCl_2 oder sein Trimethylaminaddukt $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{SiCl}_2$ (siehe Gleichung 42 auf Seite 24) zurückführen, das durch anschließende Stabilisierung mit Siliciumtetrachlorid (Bildung von $\text{SiCl}_4 \cdot 4 \text{SiCl}_2 = \text{SiCl}_{2,4}$) farblos wird.

3. Umsetzung von Oktachlor-trisilan Si_3Cl_8

a. Umsetzung von Oktachlor-trisilan mit katalytischen Mengen Trimethylamin

Bei der Umsetzung von Oktachlor-trisilan mit katalytischen Mengen Trimethylamin (Molverhältnis 12,76 : 0,4) in der HV-Apparatur setzte bei ZT langsame Abscheidung eines weißen, kristallinen Reaktionsproduktes ein, und es entwickelte sich Siliciumtetrachlorid. Die Reaktion war nach drei Stunden beendet. Außer Siliciumtetrachlorid (6,64 mmol) und dem kristallinen Festkörper war eine geringe Menge eines gelben Zersetzungsproduktes entstanden (Versuch 20; vgl. Versuch 22).

16,7 Mol% als Oktachlor-trisilan eingesetzten Siliciums waren als Siliciumtetrachlorid (6,34 mmol = 6,64 - 0,30 mmol), der Rest von 83,3 Mol% als nichtflüchtiges Siliciumchlorid entstanden, dem nach der Stoffbilanz und nach der Analyse die Bruttozusammensetzung $\text{SiCl}_{2,4}$ zukommt.

Aus dem Molverhältnis der Umsetzungsprodukte

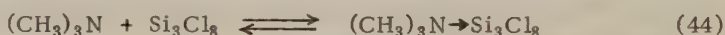


folgt die Bruttogleichung:

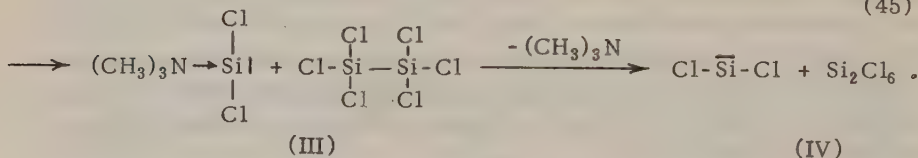
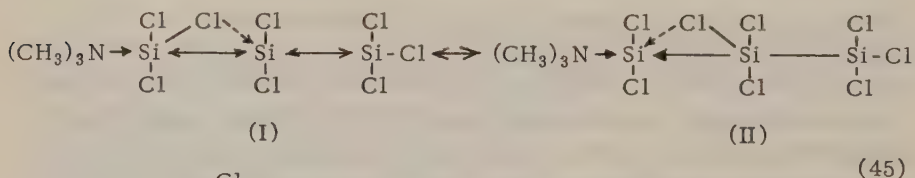


Der Mehrbetrag von 0,30 mmol (6,64-6,34 mmol) Siliciumtetrachlorid (0,8 Mol% des eingesetzten Si) ist auf eine geringe Zersetzung des $\text{SiCl}_{2,4}$ durch Trimethylamin unter Bildung niederer, gelb bis braun gefärbter Chlorsilane zurückzuführen (siehe Seite 25).

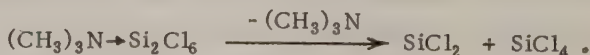
Die Formulierung des Reaktionsablaufs gelingt zwanglos über einen polaren Reaktionsmechanismus, wonach die Startreaktion, analog der Reaktion von Hexachlor-disilan (siehe Seite 24), die Anlagerung von Trimethylamin an das koordinativ ungesättigte Oktachlor-trisilan ist:



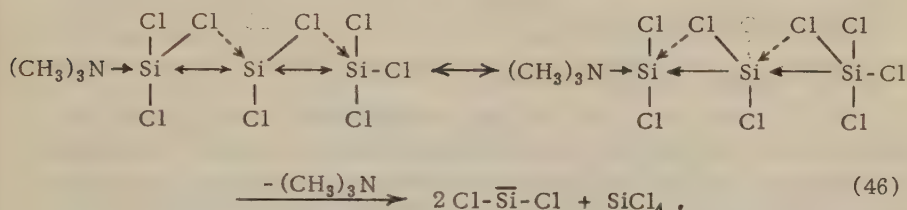
Durch die Anlagerung von Trimethylamin wird das erste Si-Atom so stark negativiert, daß eine Abwanderung eines Chloratoms an das zweite Si-Atom, vermutlich über eine Cl-Brücke, erfolgen kann (I). Nach Abwanderung des Si-Si-Bindungselektronenpaares zum ersten Si-Atom (II) entstehen Hexachlor-disilan und ein Trimethylamin-Addukt von Dichlor-Silen $(\text{CH}_3)_3\text{N} \rightarrow \text{SiCl}_2$ (III), das in Trimethylamin und Dichlorsilan weiterzerfällt:



Durch Wiederholung dieses Vorgangs mit dem gebildeten Hexachlordisilan nach Gleichung 42 entsteht weiteres Dichlorsilan und Siliciumtetrachlorid:



An Stelle eines stufenweisen Abbaus nach Gleichung 45 ist auch eine stufenlose Reaktion denkbar:



Oktachlor-trisilan wird demnach asymmetrisch in 1 Mol Siliciumtetrachlorid und 2 Mol Dichlorsilen gespalten, wobei das Dichlorsilen SiCl_2 zweibindiges Silicium mit einem Elektronensextett enthält. Dichlorsilen ist jedoch nicht frei isolierbar, sondern es stabilisiert sich durch Anlagerung an Siliciumtetrachlorid zu einem kristallinen Chlorsilan der Zusammensetzung $\text{SiCl}_4 \cdot 4 \text{SiCl}_2 = \text{SiCl}_{2,4}$. Dieses Reaktionsprodukt wird in Abschnitt III gesondert behandelt.

III. Zur Kenntnis eines kristallinen Dodecachlor-pentasilans $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$

1. Darstellung von Dodecachlor-pentasilan $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$

Das bei der Umsetzung von Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan mit Trimethylamin quantitativ entstehende weiße, kristalline Produkt wurde einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Als bester Weg zu seiner Darstellung erwies sich die katalytische Spaltung von Hexachlor-disilan durch Spuren Trimethylamin.

Zu Hexachlor-disilan (20,69 mmol) wurde im Hochvakuum eine katalytische Menge Trimethylamin (0,13 mmol) aufkondensiert und das Reaktionsgemisch langsam auf ZT aufgetaut. Aus der bei ZT flüssigen Phase schieden sich allmählich weiße Kristalle aus. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stdn. wurde das gebildete Siliciumtetrachlorid abgezogen und der weiße, kristalline Rückstand im Hochvakuum bei 50 bis 80°C sublimiert (Versuch 21).

Aus der quantitativen Bestimmung des gebildeten Siliciumtetrachlorids (15,46 mmol) errechnet sich für das feste Reaktionsprodukt die Zusammensetzung $\text{SiCl}_{2,4}$. Diese Formel wurde durch Analyse des Sublimats bestätigt. Nach Ausmultiplizierung der Bruttogleichung 40 (S. 23) erhält man die Reaktionsgleichung:



Das feste Reaktionsprodukt $\text{SiCl}_{2,4}$ wird im folgenden gemäß seiner wahren Molekülgröße (vgl. dazu Seite 30) als $\text{Si}_5\text{Cl}_{1,2}$ bezeichnet.

2. Analytische Charakterisierung

a. Silicium- und Chlorid-Bestimmung

Die Siliciumanalyse wurde auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt. Einerseits wurde die Substanz nach alkalischer Hydrolyse mit HCl konz. mehrfach abgeraucht und das gebildete SiO_2 ausgewogen. Wesentlich einfacher und genauer ist die für Zinn-Verbindungen ausgearbeitete Methode von K. KOTSCHESCHKOW²⁸⁾, bei der die Analysesubstanz mit einem Gemisch von rauchender HNO_3 und rauchender H_2SO_4 zersetzt wird.

Chlorid wurde nach der üblichen Methode von VOLHARD bestimmt (vgl. dazu Versuch 21).

Tabelle I

	gef.		ber.	ber.	ber.
	1	2	$\text{Si}_4\text{Cl}_{1,0}$	$\text{Si}_5\text{Cl}_{1,2}$	$\text{Si}_6\text{Cl}_{1,4}$
Si (Gew.%)	25,0	24,9	24,0	24,8	25,3
Cl (Gew.%)	75,2	75,6	76,0	75,2	74,7
Mol- Verhältnis Si : Cl	1 : 2,38	1 : 2,40	1 : 2,50	1 : 2,40	1 : 2,33

Zusammenstellung der Analysenergebnisse und Vergleich der gefundenen Werte mit den für $\text{Si}_4\text{Cl}_{1,0}$, $\text{Si}_5\text{Cl}_{1,2}$ und $\text{Si}_6\text{Cl}_{1,4}$ berechneten Werten. 1) übliche Methode durch Abrauchen, 2) nach Kotscheschkow.

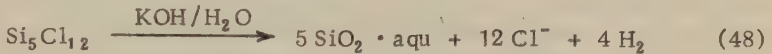
Die gefundenen Werte stimmen mit den für $\text{Si}_5\text{Cl}_{1,2}$ berechneten Werten innerhalb der Fehlergrenzen überein (Tabelle I).

Wie aus der Tabelle hervorgeht, unterscheiden sich jedoch die Si- und Cl-Gehalte von $\text{Si}_5\text{Cl}_{1,2}$ und den benachbarten Homologen $\text{Si}_4\text{Cl}_{1,0}$ und $\text{Si}_6\text{Cl}_{1,4}$ nur wenig voneinander, so daß auf Grund der Analysendaten keine absolut eindeutigen Aussagen zugunsten der Verbindung $\text{Si}_5\text{Cl}_{1,2}$ gemacht werden konnten.

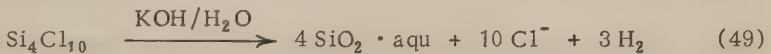
b. Bestimmung des Wasserstoffs

Die Beobachtung, daß die von uns dargestellte Verbindung bei alkalischer Hydrolyse Wasserstoff entwickelt, ermöglichte eine wesentlich genauere Unterscheidung zwischen $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ und den Homologen (Versuch 23).

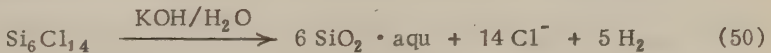
Während $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ nach der Gleichung:



4 Mol Wasserstoff pro Mol $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (d.i. 6,24 mMol $\text{H}_2 = 139,9$ ml pro 885 mg Substanz, bzw. 5,93 mMol $\text{H}_2 = 132,9$ ml pro 838,5 mg Substanz) entwickelt, erhält man aus $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ nach Gleichung 49:



3 Mol Wasserstoff pro Mol $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ (d.i. 5,69 mMol $\text{H}_2 = 127,5$ ml pro 885,0 mg Substanz bzw. 5,39 mMol $\text{H}_2 = 120,8$ ml pro 838,5 mg Substanz) und aus $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ nach Gleichung 50:



5 Mol Wasserstoff pro Mol $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ (d.i. 6,66 mMol $\text{H}_2 = 149,3$ ml pro 885,0 mg Substanz, bzw. 6,31 mMol $\text{H}_2 = 141,4$ ml pro 838,5 mg Substanz).

Tabelle II

Einwaage mg	H_2 gef. ml	ber. $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$	ber. $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$	ber. $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$
885,0	139,6	127,5	139,9	149,3
838,5	132,0	120,8	132,9	141,4

Vergleich der gefundenen H_2 -Werte mit den für $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$, $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ und $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ berechneten Werten.

Tabelle II zeigt, daß die Versuchsergebnisse nur mit der Formel $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ in Einklang gebracht werden können.

Sowohl aus den Analysendaten, als auch aus dem Reaktionsablauf (siehe Seite 26) ergibt sich eindeutig, daß dem aus Hexachlor-disilan mit Trimethylamin gewonnenen neuen Chlorsilan die Buttoformel $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ zugeschrieben werden muß.

c. Bestimmung des Molekulargewichts

Da die Substanz in Benzol leichtlöslich war, ließ sich das Molekulargewicht nach BECKMANN bestimmen (Versuch 21; vgl. Versuch 22).

M	ber.	ber.	ber.
gef.	$\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$	$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$	$\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$
546	466,8	565,8	664,8

Der gefundene Wert von 546 stimmt mit dem für $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ berechneten Wert gut überein.

3. Physikalische und chemische Eigenschaften

$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ ist eine bei ZT stabile, weiße, kristalline Verbindung, die in Äther und Benzol leicht, in Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich ist. Die Substanz kann aus Siliciumtetrachlorid umkristallisiert werden; bei -30 bis -40°C erfolgt Absorption von SiCl_4 , das bei ZT wieder leicht zu entfernen ist. Sie ist im HV bei etwa 50°C flüchtig und läßt sich durch Sublimation in reiner Form gewinnen.

Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr schmilzt die Verbindung bei 306°C unter Zersetzung [†]).

Die Zersetzungsreaktion wurde durch Erhitzen einer abgewogenen Menge $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ auf 310°C näher untersucht (Versuch 25). Durch anschließende Fraktionierung in der HV-Apparatur konnten außer Spuren Siliciumtetrachlorid Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan im flüssigen Reaktionsgemisch nachgewiesen werden.

$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ kann nur unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit aufbewahrt werden, da mit Wasser sofort Hydrolyse unter HCl-Abspaltung erfolgt. Die Hydrolyse, mit wäßrigem Alkali (Versuch 23), die unter H_2 -Entwicklung verläuft, ist bereits auf Seite 29 beschrieben.

[†]) Der Schmelzpunkt der von G. URRY und A. KACZMARCZYK ²⁷⁾ durch katalytische Spaltung von Hexachlor-disilan mit Trimethylamin gewonnenen Verbindung (" $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ ") wird mit 318°C angegeben.

4. Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$

a. Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Chlor

$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ wurde bei ZT von gasförmigem Chlor unter einem Druck von etwa 5 Atm. nicht angegriffen. Erst beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 200°C trat langsame Reaktion ein, wobei innerhalb von 100 Stdn. 46,4% des eingesetzten $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ zu einer bei ZT flüchtigen Flüssigkeit chloriert wurde. Die flüchtigen Reaktionsprodukte bestanden zu 95,4% aus Siliciumtetrachlorid, das nach Gleichung 51:



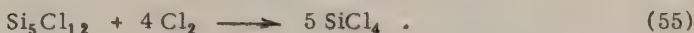
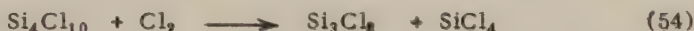
entstanden war.

Die restliche Flüssigkeitsmenge von 4,6% konnte als Hexachlordisilan identifiziert werden:



Der Reaktionsrückstand bestand aus unverändertem $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (Versuch 26).

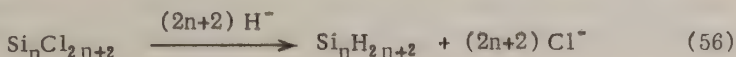
Für den Reaktionsmechanismus ist ein stufenweiser Abbau des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ anzunehmen:



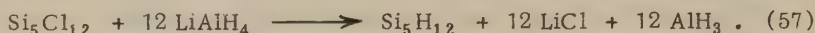
Da im Reaktionsgemisch noch nichtumgesetztes $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ vorlag und die Zwischenprodukte $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und Si_3Cl_8 nicht nachweisbar waren, muß gefolgert werden, daß die langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Reaktion die nach Gleichung 53 ist. Die Geschwindigkeiten der Umsetzungen nach Gleichung 54 müssen demnach größer sein.

b. Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Lithiumalanat in Diäthyläther

Chlorsilane $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ werden durch Lithiumalanat in Äther bei tiefen Temperaturen quantitativ zu den entsprechenden Silanen $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ hydriert (vgl. Seite 14 und 18).



Es war daher zu erwarten, daß durch die Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Lithiumalanat bei tiefen Temperaturen quantitativ Pentasilan nach Gleichung 57 entsteht:



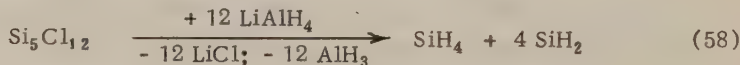
Zu diesem Zwecke wurde ein Reaktionsgemisch aus $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ und Lithiumalanat in Diäthyläther (Molverhältnis 1 : 12) innerhalb einer Std. von -190°C auf -78°C aufgetaut (Versuch 31).

Die Reaktion setzte bei etwa -110°C unter Gasentwicklung ein, die nach weiterer Erwärmung immer heftiger wurde. Das Gas wurde in einer Falle, die mit flüss. Stickstoff gekühlt war, aufgefangen und als Monosilan identifiziert. Die quantitative Bestimmung ergab ein Molverhältnis:



Weiteres Erwärmen des Reaktionsgemisches auf ZT hatte keine SiH_4 -Entwicklung mehr zur Folge; andere flüchtige Silane waren nicht entstanden. Aus der klaren ätherischen Lösung schied sich die für eine vollständige Hydrierung berechnete Menge Lithiumchlorid ab.

Aus dem Reaktionsablauf ergibt sich, daß kein Pentasilan nach Gleichung 57 entstanden war. Die Umsetzung war vielmehr nach der Gleichung:



verlaufen.

Die gleichen Ergebnisse erhält man durch Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Lithiumalanat in Diäthyläther bei ZT. Die quantitative SiH_4 -Bestimmung ergab auch hier ein Molverhältnis $\text{Si}_5\text{Cl}_{12} : \text{SiH}_4 = 1 : 1$ (Versuch 32).

Die Reaktion muß auch hier nach Gleichung 58 formuliert werden. Auf Grund des Reaktionsverlaufs errechnet sich für das übrige, nicht als Monosilan gewonnene Silicium die Zusammensetzung SiH_2 (Gleichung 58). Das Silen SiH_2 ist bei ZT nichtflüchtig und liegt daher offensichtlich als polymere Verbindung vor. Das nach Gleichung 58 erhaltene Gemisch von SiH_2 und AlH_3 war in Äther löslich. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein festes, weißes Produkt (vgl. S. 41), das beim Stehen an der Luft unter Abscheidung von braunem Silicium und Siliciumdioxid explodierte.

c. Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Chlorwasserstoff

$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ reagierte bei ZT langsam, beim Erwärmen auf 50 bis 70°C innerhalb weniger Stunden mit Chlorwasserstoff unter Druck quantitativ zu einer Flüssigkeit, die zu 96,8% aus einem Gemisch von Silicochloroform und Siliciumtetrachlorid bestand (Versuch 27). Der Reaktionsablauf war folgender:

$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ setzte sich mit Chlorwasserstoff im Molverhältnis 1 : 4 zu Siliciumtetrachlorid und Silicochloroform um:



In einer Nebenreaktion wurde Silicochloroform in einem Ausmaß von 9,1% durch Chlorwasserstoff weiter zu Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff zersetzt:



Da Silicochloroform allein mit Chlorwasserstoff unter den gewählten Bedingungen nicht reagiert (vgl. Versuche 29 und 30), liegt die Vermutung nahe, daß die Reaktion (60) durch $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ katalysiert wird, falls die SiCl_4 -Bildung nicht direkt gemäß $\text{SiCl}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ erfolgt.

Die restlichen 3,2% der Flüssigkeit erwiesen sich als Hexachlordisilan. Die Entstehung von Hexachlor-disilan läßt sich nach Gleichung 61 erklären:



Ähnliche Ergebnisse wurden bei einer Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Chlorwasserstoff bei 150°C erzielt (Versuch 28). Auch hier bildeten sich Siliciumtetrachlorid und Silicochloroform im Molverhältnis 1 : 4 nach Gleichung 59. 15,7 Mol% des Silicochloroforms reagierten mit Chlorwasserstoff nach Gleichung 60 zu Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff weiter. Außerdem entstanden 2,8 Gew.% Hexachlordisilan.

d. Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Trimethylamin

Bei der Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Trimethylamin tritt Zersetzung unter SiCl_4 -Entwicklung und Bildung gelb bis braun gefärbter fester, niederer Siliciumchloride ein.

So entstand in einer Umsetzung von 0,82 mMol $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit 0,20 mMol Trimethylamin bei ZT rasch ein festes, gelb bis braun gefärbtes Reaktionsprodukt und Siliciumtetrachlorid, das sich nur langsam entwickelte. Nach einer Reaktionszeit von 15 Stdn. war ein festes Siliciumchlorid der Bruttozusammensetzung $\text{SiCl}_{2,25}$ entstanden, das sich innerhalb von 50 Stdn. zu $\text{SiCl}_{2,20}$ und schließlich bei Erwärmung auf 50°C nach einer Std. unter SiCl_4 -Abspaltung zu $\text{SiCl}_{2,17}$ zersetzte (Versuch 24).

Demnach sind die bei der Spaltung von Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan mit Trimethylamin beobachteten, gelb bis braun gefärbten Stoffe ebenfalls Zersetzungsprodukte des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (vgl. Versuche 17 und 19).

Die Tatsache, daß $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ bei der Darstellung aus Hexachlor-disilan oder Oktachlor-trisilan nur in sehr geringem Ausmaße zersetzt wird (vgl. Versuche 18, 20, 21 und 22), läßt sich mit der beobachteten Neigung des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ zur Anlagerung von Siliciumtetrachlorid erklären, wodurch ein weiterer Angriff des Trimethylamins erschwert wird.

5. Zur Struktur des Dodecachlor-pentasilans $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$

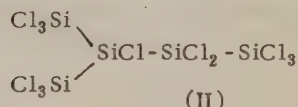
a. Strukturaufklärung auf Grund der physikalischen und chemischen Eigenschaften des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$

Für das $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ sind unter Beibehaltung der Vierwertigkeit des Siliciums drei verschiedene Strukturen denkbar:

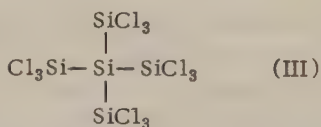
Ein n-Dodecachlor-pentasilan mit einer geraden Siliciumkette (I), eine iso-Verbindung mit einer einfach verzweigten Siliciumkette (II) und eine symmetrische Form, die, in Analogie zur Kohlenstoffchemie, als Neopentan-struktur bezeichnet werden soll (III).



(I)



(II)

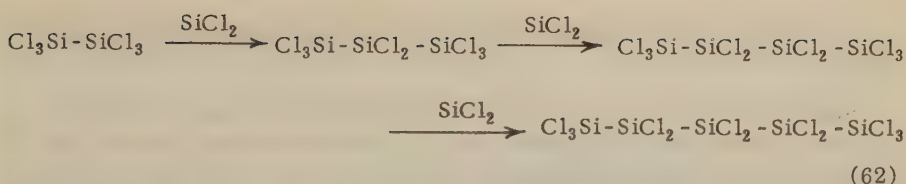


(III)

Um das Auftreten eines Produkts mit der geraden Kette (I) oder der einfach verzweigten Kette (II) erklären zu können, müßte man unter Berücksichtigung des Spaltungsmechanismus von Hexachlordisilan bei der Umsetzung mit Trimethylamin folgende Reaktionsmechanismen annehmen:

- 1) In der ersten Reaktionsstufe entsteht aus Hexachlor-disilan Siliciumtetrachlorid und Dichlorsilen ($\text{Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{SiCl}_2$, vgl. Seite 24).

Das als Zwischenprodukt auftretende Dichlorsilen reagiert in einer zweiten Reaktionsstufe mit Hexachlor-disilan unter Aufspaltung der Si-Si-Bindung zum nächst höheren Chlorsilan (Oktachlor-trisilan); nach zweimaliger Wiederholung dieses Vorgangs käme man so zum $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$:

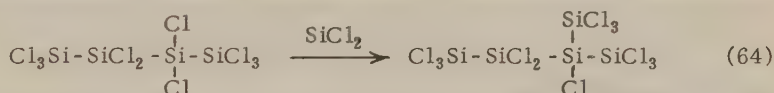


- 2) Entsprechend dem Bildungsmechanismus höherer Chlorsilane nach O. STECHER²⁹⁾ wäre auch denkbar, daß das in erster Stufe gebildete Dichlorsilen nicht mit einer Si-Si-Bindung, sondern mit einer Si-Cl-Bindung reagiert:



Nach zweimaliger Wiederholung dieses Vorgangs entstünde schließlich wiederum das gestreckt kettenförmige $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$.

In gleicher Weise kann man sich die einfach verzweigte Kette (II) entstanden denken, mit dem Unterschied, daß einmal eine mittelständige SiCl-Bindung vom SiCl_2 angegriffen wird:



Bei beiden Reaktionsmechanismen ist jedoch nicht einzusehen, warum durch Spaltung von Hexachlor-disilan mit Trimethylamin quantitativ $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ entsteht. Nach den angegebenen Mechanismen wäre auch die Bildung niederer oder höherer Chlor-silane der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ zu erwarten.

Das Vorliegen einer Kettenstruktur ist auch noch aus einem anderen Grund unwahrscheinlich: Von A. BESSON und L. FOURNIER⁶⁾ ist bereits 1909 ein kettenförmiges Chlorsilan der Zusammensetzung $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ als Flüssigkeit (Siedepunkt: $190^\circ\text{C}/15$ Torr) beschrieben worden, das in den physikalischen Eigenschaften mit der neuen, kristallinen Verbindung nicht übereinstimmt. Die zur gestreckten Kette isomere einfach verzweigte Verbindung ist noch nicht bekannt; es ist jedoch zu erwarten, daß sie in ihren physikalischen Eigenschaften der Kette sehr ähnlich ist.

Damit kann für die Struktur des kristallinen Chlorsilans sowohl eine gerade Kette, als auch eine verzweigte Kette ausgeschlossen werden.

Die letzte, mögliche isomere Form für $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ unter Beibehaltung der Vierwertigkeit des Siliciums, ist die symmetrische Neopentanstruktur (III), in der die vier Valenzen eines Siliciumatoms durch vier SiCl_3 -Gruppen abgesättigt sind. Man muß hier eine tetraedrische Struktur annehmen.

Das Auftreten dieses Produkts läßt sich nach folgendem Bildungsmechanismus erklären:

Hexachlor-disilan wird zunächst in Siliciumtetrachlorid und Dichlorsilen gespalten. Das Dichlorsilen reagiert weiter mit einer SiCl-Bindung des Hexachlor-disilans zum Oktachlor-trisilan nach Gleichung 63. Durch Anlagerung von zwei weiteren SiCl₂-Molekülen an das mittelständige Si-Atom des Oktachlortrisilans entsteht schließlich die Neopentan-Struktur des Si₅Cl₁₂:

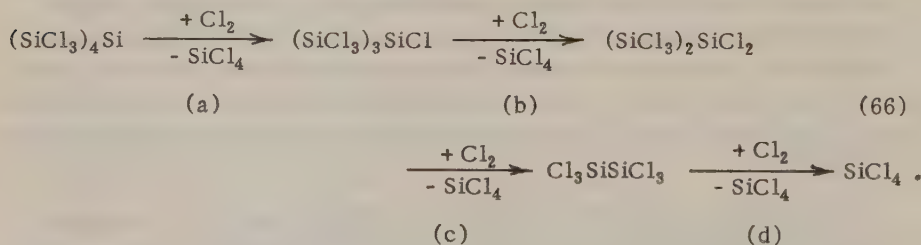


Die hohe Symmetrie dieser Struktur macht es wahrscheinlich, daß eine Verbindung dieses Aufbaus im Gegensatz zu den kettenförmigen Strukturen bei ZT kristallin ist.

Zur Entscheidung, ob dem neuen Chlorsilan die Neopentan-Struktur zugeschrieben werden muß, oder ein anderer Aufbau vorliegt, werden im folgenden die oben (vgl. Abschnitt III, 4.) beschriebenen Umsetzungen von Si₅Cl₁₂ mit Chlor, Lithiumalanat und Chlorwasserstoff näher untersucht.

Reaktion mit Chlor

Die Umsetzung von Si₅Cl₁₂ mit Chlor bei 200°C, die zu 95,5% unter Bildung von Siliciumtetrachlorid (und 4,5% Hexachlor-disilan) verläuft (vgl. Seite 31), läßt sich unter der Annahme der Neopentan-Struktur Si(SiCl₃)₄ über die beschriebenen Zwischenstufen erklären. Dabei entstehen nacheinander durch Aufspaltung der Si-Si-Bindung mit Chlor iso-Decachlor-tetrasilan ClSi(SiCl₃)₃, Oktachlor-trisilan Cl₂Si(SiCl₃)₂, Hexachlor-disilan Cl₃Si(SiCl₃) und schließlich Siliciumtetrachlorid Cl₄Si:



Diesem Reaktionsmechanismus widerspricht jedoch die Tatsache, daß Oktachlor-trisilan und noch viel mehr Hexachlor-disilan unter den gewählten Reaktionsbedingungen gegenüber Chlor stabil sind⁴⁵⁾, so daß die entsprechende Menge Oktachlor-trisilan nach Gleichung 66b, zumindest aber die stöchiometrische

Menge von Hexachlor-disilan nach Gleichung 66c zu erwarten wäre (38,5% anstelle der gefundenen 4,5%).

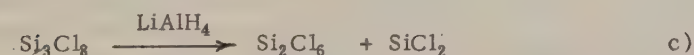
Außerdem wäre anzunehmen, daß die erste Reaktionsstufe nach Gleichung 66a auf Grund der stark beanspruchten Si-Si-Bindungen der Neopentan-Struktur am schnellsten abläuft, die übrigen Stufen dagegen langsamer. Gerade umgekehrt ist jedoch der beobachtete Reaktionsablauf; die Zwischenstufen reagieren schneller mit Chlor als die Ausgangsverbindung $(\text{SiCl}_3)_4\text{Si}$.

$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ zeigt demnach bei der Reaktion mit Chlor nicht den für die Neopentan-Struktur $\text{Si}(\text{SiCl}_3)_4$ zu erwartenden Reaktionsablauf.

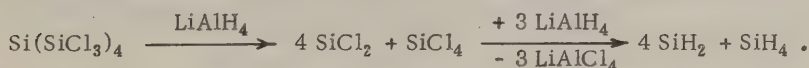
Umsetzung mit Lithiumalanat

Die Hydrierung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Lithiumalanat in Diäthyläther, die bei tiefer Temperatur unter Bildung von Monosilan und Silen im Molverhältnis 1 : 4 verläuft (siehe Seite 32), läßt sich im Falle des Vorliegens der Neopentan-Struktur $(\text{SiCl}_3)_4\text{Si}$ einleuchtend über die asymmetrische Spaltung der Si-Si-Bindungen durch Lithiumalanat nach dem bereits auf Seite 15 beschriebenen Schema erklären.

Die Reaktion muß dabei wiederum über mehrere Zwischenstufen formuliert werden; es entstehen nacheinander $\text{Si}(\text{SiCl}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Si}(\text{SiCl}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Si}(\text{SiCl}_3)\text{Cl}_3$ und schließlich SiCl_4 neben SiCl_2 , die dann durch Hydrierung in die entsprechenden Silane übergeführt werden:



(67)



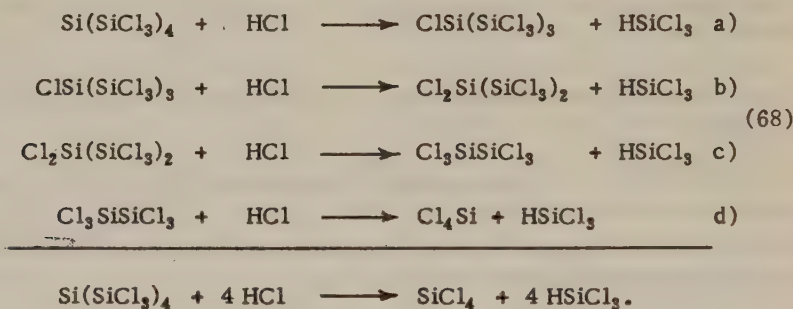
Die nach Gleichung 67b und 67c entstehenden Zwischenstufen Oktachlor-trisilan und Hexachlor-disilan werden jedoch nach unseren Ergebnissen bei tiefen Temperaturen nicht gespalten (siehe Seite 14 u. 18), demnach dürfte auch kein SiH_4 gebildet werden.

$\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ zeigt also bei Hydrierung mit Lithiumalanat nicht den für eine Si-Si-Verbindung zu erwartenden Reaktionsablauf.

Die Reaktion kann in gleicher Weise auch über teilhydrierte Produkte bzw. Pentasilan formuliert werden. Es gelten dieselben Überlegungen wie beim $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$.

Umsetzung mit Chlorwasserstoff

Ähnlich wie die Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Chlor und Lithiumalanat, läßt sich auch die Reaktion mit Chlorwasserstoff (siehe Seite 33) unter der Annahme der Neopentan-Struktur $\text{Si}(\text{SiCl}_3)_4$ verständlich nur über einen stufenweisen Abbau der Verbindung formulieren. Die Reaktionsprodukte Siliciumtetrachlorid und Silicochloroform, im Molverhältnis 1 : 4, entstehen demnach durch Aufspaltung der Si-Si-Bindung mit Chlorwasserstoff, wobei der Wasserstoff an die Trichlor-silyl-Gruppe ($-\text{SiCl}_3$), das Chlor an das mittlere Si-Atom der Neopentanstruktur geht:



Wie aus der Formulierung hervorgeht, entstehen nacheinander das iso-Decachlor-tetrasilan $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$, Oktachlor-trisilan Si_3Cl_8 und Hexachlor-disilan Si_2Cl_6 als Zwischenverbindungen. Die Umsetzung von Oktachlor-trisilan mit Chlorwasserstoff nach Gleichung 68c, die zum Vergleich in einem getrennten Versuch durchgeführt wurde, zeigte jedoch wesentliche andere Ergebnisse.

Oktachlor-trisilan reagierte mit Chlorwasserstoff bei 150°C zu 28% (Versuch 29), bei 200°C innerhalb von zwei Stdn. zu 83% (Versuch 30) unter Bildung von Hexachlor-disilan und Silicochloroform nach der Gleichung:



Hexachlor-disilan wurde von Chlorwasserstoff unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht angegriffen. Der Rückstand bestand aus unverändertem Oktachlor-trisilan.

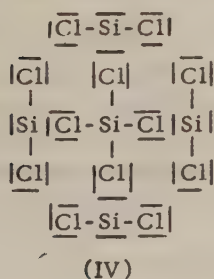
Nach diesem Ergebnis wäre also unter der Annahme der Neopentan-Struktur zumindest eine quantitative Ausbeute an Oktachlor-trisilan neben Silicochloroform zu erwarten. Demgegenüber reagiert jedoch $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Chlorwasserstoff

schon bei ZT langsam, bei 50 bis 70°C innerhalb zwei Stdn. quantitativ zu Siliciumtetrachlorid und Silicochloroform; dies wäre im Falle des Vorliegens einer Si-Si-Bindung nicht möglich.

Die Bildung von Wasserstoff, aus Silicochloroform und Chlorwasserstoff (Gleichung 60, Seite 33), die bei Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Chlorwasserstoff in einem Ausmaß von 9,1 bzw. 15,7% auftrat, konnte bei der Reaktion von Oktachlor-trisilan mit Chlorwasserstoff nicht beobachtet werden.

Die Umsetzungen mit $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ zeigen eindeutig, daß die Annahme einer Neopentan-Struktur mit Si-Si-Bindungen nicht gerechtfertigt ist. Gleichzeitig verbieten diese Ergebnisse eine gerade Kette oder eine einfach verzweigte Kettenstruktur. Es muß sich um eine komplexe Struktur handeln, die sehr reaktionsfähige Gruppen enthält und sich von den drei erwähnten Strukturen mit Si-Si-Bindungen wesentlich unterscheidet.

Den Hinweis zur Annahme einer komplexen Struktur des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ gab die Spaltung von Hexachlor-disilan zu Siliciumtetrachlorid und Dichlorsilen mit zweiwertigem Silicium. Sowohl die Bildung als auch die Reaktionen des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ lassen sich eindeutig durch die Annahme einer Struktur erklären, in der vierwertiges Silicium neben zweiwertigem enthalten ist (IV).

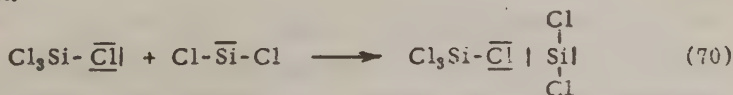


Nach der in Formel IV angenommenen Struktur sind vier (zweiwertige) SiCl_2 -Liganden an ein (vierwertiges) SiCl_4 -Molekül gebunden.

Die Bindung der Komponenten erfolgt vermutlich über Chlorbrücken, wobei aber zu der vereinfachten Struktur IV zusätzlich wohl Brückenbindungen von den Cl-Atomen der SiCl_2 -Liganden zum Si-Atom des Siliciumtetrachlorids angenommen werden müssen.

Die Bildung des komplexen Dodecachlor-pentasilans $\text{SiCl}_4(\text{SiCl}_2)_4$ aus Si_2Cl_6 läßt sich einleuchtend auf folgende Weise erklären:

In der ersten Reaktionsstufe entsteht durch Spaltung von Hexachlordisilan mit Trimethylamin Siliciumtetrachlorid und Dichlorsilen. Das intermediär frei entstehende SiCl_2 -Molekül mit einem Elektronensextett am Silicium (vgl. Seite 24) lagert sich mit seiner Elektronenlücke an ein freies Elektronenpaar eines Cl-Atoms des Siliciumtetrachlorids an, wobei ein strukturisomeres Si_2Cl_6 entsteht:



Da sich insgesamt nur vier SiCl_2 -Moleküle in dieser Weise an ein SiCl_4 -Molekül anlagern können, folgt zwangsläufig nach Gleichung 71 die Formel $\text{SiCl}_4(\text{SiCl}_2)_4$:



Die Annahme dieses Reaktionsablaufs und die komplexe Struktur des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ findet eine Erhärtung durch die Tatsache, daß auch Oktachlor-trisilan durch Spaltung mit Trimethylamin die gleiche Verbindung $\text{SiCl}_4(\text{SiCl}_2)_4$ liefert wie Hexachlor-disilan (Versuch 22).

In der ersten Reaktionsstufe wird Oktachlor-trisilan zu Siliciumtetrachlorid und zwei Dichlorsilen gespalten ($\text{Si}_3\text{Cl}_8 \rightarrow \text{SiCl}_4 + 2 \text{SiCl}_2$, vgl. Seite 26). Durch Anlagerung von vier SiCl_2 -Molekülen an ein SiCl_4 -Molekül entsteht der Komplex $\text{SiCl}_4(\text{SiCl}_2)_4$.

Wie zu erwarten, wird bei der Spaltung von Oktachlor-trisilan mit Trimethylamin pro 2 Mol Oktachlor-trisilan nur ein Mol Siliciumtetrachlorid in Freiheit gesetzt:



Die Ergebnisse der Umsetzungen von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Chlor, Lithiumalanat und Chlorwasserstoff, die sich unter der Annahme der Struktur I-III nicht deuten lassen, finden mit Hilfe der Komplexstruktur eine einfache Erklärung. Die Reaktionen verlaufen stets so, daß die vier zweiwertigen Liganden mit den entsprechenden Reaktionspartnern reagieren, wobei das Zentralmolekül SiCl_4 in Freiheit gesetzt wird.

Umsetzung mit Chlor

Die Reaktion von Dodecachlor-pentasilan mit Chlor unter nahezu quantitativer SiCl_4 -Bildung (siehe Seite 31) läßt sich ganz einleuchtend durch die Oxydation der vier zweiwertigen Liganden des Komplexes zum vierwertigen Silicium nach Gleichung 73 erklären:

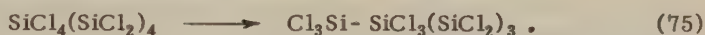


Durch viermalige Wiederholung der Reaktion am $\text{SiCl}_4(\text{SiCl}_2)_4$ werden die SiCl_2 -Liganden unter SiCl_4 -Bildung abgelöst, das Zentralmolekül SiCl_4 wird dadurch frei:

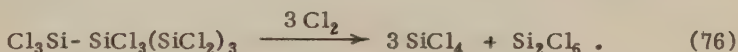


Der Umstand, daß die Reaktion erst bei 200°C einsetzt, ist wohl auf die beträchtliche Elektronendichte des Komplexes zurückzuführen, die den Angriff des Chlors erschwert. Die während der Umsetzung auftretenden Zwischenverbindungen $\text{ClSiCl}_3(\text{SiCl}_2)_3$, $\text{Cl}_2\text{SiCl}_2(\text{SiCl}_2)_2$ und $\text{Cl}_3\text{SiCl}(\text{SiCl}_2)$ lassen sich - wie das Fehlen dieser Verbindungen im Reaktionsgemisch zeigt - wesentlich leichter chlorieren.

Das Auftreten geringer Mengen Hexachlor-disilan im Reaktionsprodukt (4, 5%) ist vermutlich auf teilweise Ausbildung (in dem Maße der Si_2Cl_6 -Bildung) von Si-Si-Bindungen zurückzuführen:



Die Si-Si-Bindung wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht aufgespalten:



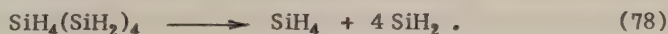
(vgl. Seite 44).

Umsetzung mit Lithiumalanat

Die Hydrierung des Komplexes $\text{SiCl}_4(\text{SiCl}_2)_4$ durch Lithiumalanat unter SiH_4 -Entwicklung (siehe Seite 31) ist wohl auf die Bildung eines entsprechend komplexen Hydrids zurückzuführen:



das jedoch im Gegensatz zum $\text{SiCl}_4(\text{SiCl}_2)_4$ nicht stabil ist, sondern unmittelbar in Monosilan und Silen zerfällt:

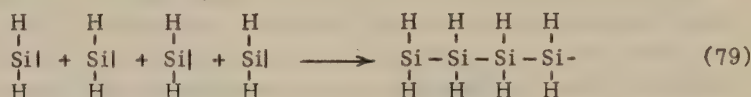


Die vier H-Atome des Monosilans besitzen offensichtlich zu wenig Hydrid-Charakter, um stabile Wasserstoffbrückenbindungen zu den SiH_2 -Liganden zu bilden. Das nach Gleichung 78 gebildete, nichtflüchtige Silen stabilisiert sich offensichtlich zu höhermolekularen Gebilden. Ähnlich dem Silen, das durch Spaltung von Disilan bzw. Hexachlor-disilan mit Lithiumalanat gewonnen wird, lassen sich wiederum verschiedene Möglichkeiten der Stabilisierung diskutieren.

Silen SiH_2 entsteht nach Gleichung 78 durch Zerfall des Komplexes als Verbindung des zweiwertigen Siliciums, das, analog zum Dichlorsilen SiCl_2 , ein Elektronensextett (mit einem Elektronenpaar und einer Elektronenlücke) besitzt.

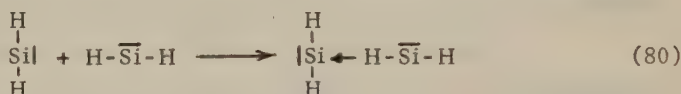
Silen kann sich einmal durch Ausbildung von Si-Si-Bindungen stabilisieren, wobei das freie Elektronenpaar des einen SiH_2 -Moleküls mit der Elektronenlücke

eines zweiten Moleküls in Wechselwirkung tritt; das Silicium wird wieder vierwertig:



Durch weitere Fortführung dieses Vorgangs polymerisiert sich das Silen zu hochmolekularem, kettenförmigem Polysilen $(\text{SiH}_2)_x$.

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung des Silens ist in der Polymerisation unter Beibehaltung der Zweibindigkeit des Siliciums durch Verknüpfung über Wasserstoff-Brückenbindungen, nach dem Vorbild des Aluminiumwasserstoffs ²³⁾, denkbar:



Diese Verbrückung läßt sich beliebig unter räumlicher Verknüpfung zu Polysilen $(\text{SiH}_2)_x$ fortführen.

Schließlich ist noch eine weitere Verbrückungsmöglichkeit unter Beibehaltung der Zweibindigkeit des Siliciums denkbar, durch Bildung von Mischpolymerisaten zwischen Silen und Aluminiumwasserstoff über Wasserstoff-Brückenbindungen $(\text{SiH}_2)_x \cdot (\text{AlH}_3)_x$.

Die Tatsache, daß Silen aus $\text{SiCl}_4(\text{SiCl}_2)_4$ und Lithiumalanat mit Aluminiumwasserstoff in Äther löslich ist und in ätherfreiem Zustande als weißer Festkörper (vgl. Versuche 31 und 32), im Gegensatz zum flüssigen, hochviskosen Silen aus Disilan und Lithiumalanat (siehe Seite 5), anfällt, läßt die Vermutung aufkommen, daß es sich um ein solches Mischpolymerisat handeln könnte.

Umsetzung mit Chlorwasserstoff

Die Bildung von Siliciumtetrachlorid und Silicochloroform im Molverhältnis 1 : 4 bei der Umsetzung von Dodecachlor-pentasilan mit Chlorwasserstoff läßt sich zwanglos mit Hilfe der Komplexstruktur $\text{SiCl}_4(\text{SiCl}_2)_4$ erklären.

Die SiCl_2 -Liganden des Komplexes reagieren mit HCl zu Silicochloroform:



Das zweibindige Silicium im Dichlorsilen wird zum vierbindigen im Silicochloroform oxydiert ⁴⁾.

⁴⁾ Eine ähnliche Reaktion ist bei der element-homologen Verbindung des

Durch viermalige Wiederholung der Reaktion nach Gleichung 81 wird das Zentralmolekül SiCl_4 des Komplexes in Freiheit gesetzt:



Die beobachtete Wasserstoffentwicklung aus der Reaktion von Silicochloroform mit Chlorwasserstoff unter der katalytischen Wirkung des Komplexes läßt sich wohl letzten Endes auf eine katalytische Wirkung der SiCl_2 -Liganden zurückführen (vgl. S. 33).

Das Auftreten geringer Mengen von Hexachlor-disilan im Reaktionsgemisch (2,8% und 3,2%) läßt sich vermutlich (wie bei der Umsetzung mit Chlor, vgl. Seite 31) auf das Auftreten von Si-Si-Bindungen im Komplex im entsprechenden Maße zurückführen:



(vgl. dazu Gleichung 84, Seite 44).

Die Si-Si-Bindung im Hexachlor-disilan ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen gegenüber Chlorwasserstoff stabil.

b. Infrarot-Spektrum des Dodecachlor-pentasilans

Das IR-Spektrum des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ wurde im Cäsiumbromid-Bereich von 14,5 bis 40,0 μ (690-250/ cm) vermessen, da hier das Auftreten der Si-Si-Bande zu erwarten war. Um Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurden außer $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ auch die IR-Spektren von Siliciumtetrachlorid, Hexachlordisilan und Oktachlor-trisilan aufgenommen; die Spektren dieser Verbindungen sind im Cäsiumbromid-Bereich bisher noch nicht beschrieben (vgl. Abb. 7, Seite 45).

Die bei SiCl_4 erscheinende IR-aktive Si-Cl-Frequenz (605/ cm) tritt beim Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 im Bereich von 593 bis 586/ cm wieder auf. Die bei Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 im Bereich von 476 bis 457/ cm erscheinenden Banden sind ebenfalls Si-Cl-Schwingungen zuzuordnen.

Im Si_2Cl_6 tritt bei 625/ cm im Ramanspektrum die Si-Si-Valenzfrequenz auf³²⁾. Diese fehlt beim Si_2Cl_6 im IR-Spektrum auf Grund seines symmetrischen Aufbaus; ist jedoch im Si_3Cl_8 IR-aktiv und erscheint als asymmetrische

Germaniums bekannt. Dichlorgermen GeCl_2 reagiert mit Chlorwasserstoff bei ZT zu Germaniumchloroform ($\text{GeCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HGeCl}_3$). Während HGeCl_3 durch Erwärmen auf 140-170°C wieder in die Komponenten zerfällt, 30, 31), ist HSiCl_3 eine äußerst stabile Verbindung.

Si-Si-Valenzfrequenz bei 405/cm.

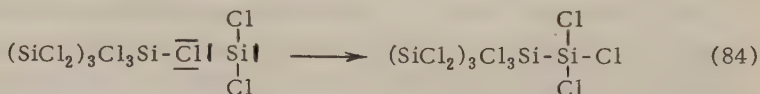
Zu diesen Spektren weist jedoch das des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ wesentliche Unterschiede auf.

Die beiden bei 599 und 559/cm auftretenden Banden des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ sind auf Grund ihrer Lage mit Sicherheit Si-Cl-Frequenzen zuzuordnen, wobei die bei 599/cm auftretende Bande der im SiCl_4 erscheinenden Si-Cl-Frequenz ähnlich ist. Es fehlen jedoch die für Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 im Bereich von 476 bis 457/cm gefundenen Si-Cl-Frequenzen. Dafür tritt eine neue Bande im $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ für eine Si-Cl-Frequenz bei 559/cm auf.

Da beide Si-Cl-Frequenzen des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ einer sehr breiten, flachen Absorption überlagert sind, ist mit ziemlicher Sicherheit mit der - vergleichbar der Absorption bei Wasserstoffbrückenbindungen ^{*)} - Ausbildung von Chlorbrückenbindungen zu rechnen. Diese Tatsache steht in Einklang mit der Komplexstruktur $\text{SiCl}_4(\text{SiCl}_2)_4$ des Dodecachlorpentasilans.

Die im Spektrum IV bei 395/cm erscheinende, schwach ausgebildete Bande liegt nahe der für Si_3Cl_8 gefundenen Si-Si-Valenzfrequenz (405/cm) und ist daher vermutlich auf kovalente Si-Si-Bindung zurückzuführen.

Diese, für die Komplexstruktur nicht zu erwartende Bande läßt sich jedoch einleuchtend durch ein teilweises Umklappen der Brückenbindungen unter Ausbildung kovalenter Si-Si-Bindungen erklären:

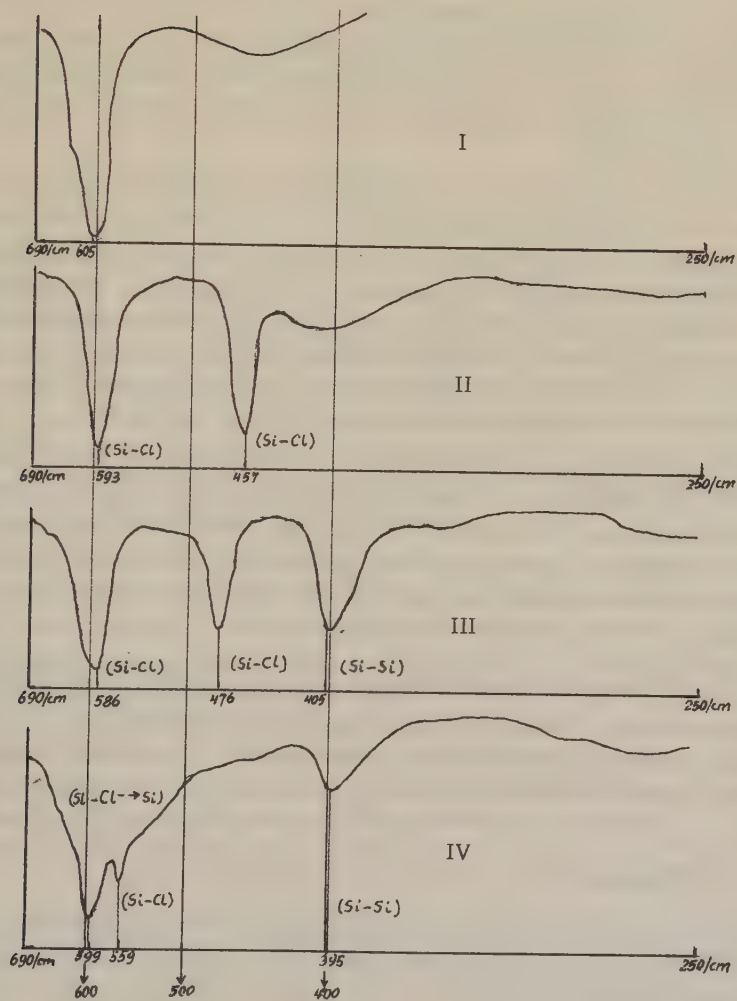


Die Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, daß bei Umsetzung von $\text{SiCl}_4(\text{SiCl}_2)_4$ mit Chlor oder Chlorwasserstoff (vgl. Seite 31/33) Si_2Cl_6 als Nebenprodukt entsteht, das nur über eine Verbindung nach Gleichung 84 erklärbar ist.

Während im Si_2Cl_6 auf Grund seines symmetrischen Aufbaus keine IR-aktive Frequenz auftritt, ist im Falle des Vorliegens der Verbindung $(\text{SiCl}_2)_3\text{Cl}_3\text{Si}-\text{SiCl}_3$ ein Asymmetriezentrum vorhanden und daher eine der Si-Si-Valenzfrequenz entsprechende Bande zu erwarten. Die geringe Intensität der Si-Si-Valenzschwingung weist in Übereinstimmung mit den niedrigen Ausbeuten an Si_2Cl_6 bei der Umsetzung von $\text{SiCl}_4(\text{SiCl}_2)_4$ mit Chlor oder Chlorwasserstoff (4,5% und 3,2%) darauf hin, daß das gewonnene Dodecachlorpentasilan nur in geringem Ausmaß durch eine Verbindung nach Gleichung 84 verunreinigt ist.

^{*)} vgl. etwa JEAN LECOMTE, in S. FLÜGGE, Handbuch der Physik, Band 26, Licht und Materie II, Seite 469 und folgende.

Abb. 7 IR-Spektren einiger Chlorsilane



I SiCl_4 II Si_2Cl_6 III Si_3Cl_8 IV $\text{SiCl}_4(\text{SiCl}_2)_4$

IV. Zusammenfassende Betrachtung im Vergleich mit den Elementen der vierten Hauptgruppe des Periodensystems

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß die Si-Si-Bindung im Disilan, Trisilan, Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan bei ZT nicht stabil ist, sondern auf Zusatz katalytischer Mengen von Lithiumalanat bzw. organischer Basen asymmetrisch gespalten wird. Als Spaltprodukt mußte neben vierwertigem Silicium (SiH_4 bzw. SiCl_4) das Auftreten von zweiwertigem Silicium (SiH_2 bzw. SiCl_2) angenommen werden.

Während bei der Spaltung von Siliciumhydriden nicht sicher geklärt werden konnte, ob das zunächst entstehende Silen SiH_2 in zweibindiger Form erhalten bleibt (Stabilisierung unter Ausbildung von H-Brücken), oder ob es in vierbindiges Silicium übergeht (Stabilisierung unter Si-Si-Verkettung), war es möglich den Verbleib des aus Siliciumhalogeniden $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ durch Spaltung intermediär auftretenden Dichlorsilens SiCl_2 aufzuklären: vier SiCl_2 -Moleküle lagern sich an ein SiCl_4 -Molekül an. Das entstehende Dodecachlor-pentasilan $\text{SiCl}_4 \cdot 4 \text{SiCl}_2 = \text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ enthält neben vierbindigem auch zweibindiges Silicium.

Es soll im folgenden versucht werden, die beiden Eigenschaften des Siliciums bzw. seiner Verbindungen, die leichte asymmetrische Spaltbarkeit der Si-Si-Bindung einerseits und die Fähigkeit zur Bildung echter zweiwertiger Verbindungen andererseits, im Rahmen des Periodensystems der Elemente mit dem Verhalten der homologen Elemente zu vergleichen. Dabei sollen nur jeweils die Wasserstoff- bzw. Chlor-Verbindungen betrachtet werden.

Die Element-Element-Bindung in der vierten HG. des Periodensystems

Die Vielfalt der Kohlenstoffchemie ist durch die Fähigkeit des Kohlenstoffs bedingt, stabile C-C-Bindungen zu bilden. So ist die Zahl der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ praktisch unbegrenzt. Die entsprechenden Chlorverbindungen $\text{C}_n\text{Cl}_{2n+2}$ sind nur bis $n = 4$ bekannt; das hat nach R. SCHWARZ und D. PFLUG-MACHER³³⁾ seinen Grund in der großen Neigung des Kohlenstoffs, aromatische Systeme zu bilden.

Beim Germanium sind in der Reihe $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ die Verbindungen bis $n = 5$ bekannt. Die Germaniumwasserstoffe sind jedoch wesentlich unbeständiger als die Kohlenwasserstoffe. So zerfallen z.B. Ge_5H_{12} und Ge_4H_{10} schon bei 100°C in GeH_4 und $(\text{GeH}_2)_n$ ³⁴⁾.

Von den Germaniumchloriden $\text{Ge}_n\text{Cl}_{2n+2}$ ist bisher nur über Hexachlor-digerman Ge_2Cl_6 berichtet worden^{35 36)} (außer über GeCl_4); dieses zerfällt jedoch bereits bei 75°C unter Bildung einer Flüssigkeit (GeCl_4 ?) und eines Festkörpers (GeCl_2 ?).

Von den höheren Zinnwasserstoffen und Zinnchloriden ist bisher lediglich das Distannan Sn_2H_6 bekannt. Die Verbindung zersetzt sich schon bei ZT schnell unter Bildung von Zinn und Wasserstoff ³⁷⁾).

Höhere Zinn-Chlor-Verbindungen $\text{Sn}_n\text{Cl}_{2n+2}$ sind bisher noch nicht dargestellt worden. Nach Arbeiten, die am hiesigen Institut durchgeführt werden, muß man annehmen, daß diese Verbindungen bei ZT nicht stabil sind. Es konnte gezeigt werden, daß Hexachlor-distannan bereits bei sehr tiefer Temperatur unter asymmetrischer Spaltung in Zinn(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid zerfällt ³⁸⁾.

Bei Blei sind weder höhere Wasserstoff- noch höhere Chlor-Verbindungen bekannt.

Wenn auch der Zerfall der höheren Element-Wasserstoff-Verbindungen nicht unbedingt über eine asymmetrische Spaltung der Element-Element-Bindung gedeutet werden muß (z.B. bei Sn_2H_6), so zeigt doch die mit steigendem Atomgewicht des Elements E abnehmende Zahl der Verbindungen $\text{E}_n\text{X}_{2n+2}$ (E = Element der 4. HG., X = H oder Cl), sowie der Chemismus des Zerfalls von Sn_2Cl_6 und $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ daß die Stabilität der Element-Element-Bindung vom Kohlenstoff zum Blei hin abnimmt. Man ersieht ferner, daß die Chlorverbindungen instabiler sind als die Wasserstoffverbindungen. Das Verhalten von Silanen und Chlorsilanen läßt sich in diese Reihe zwanglos einordnen.

Die Verbindungen Si_2X_6 und Si_3X_8 (X = H oder Cl) sind thermisch wesentlich stabiler als die entsprechenden Germanium-, Zinn- oder Bleiverbindungen, soweit diese überhaupt bekannt sind. Die leichte Spaltbarkeit bei Gegenwart von Lithiumalanat oder organischen Basen zeigt jedoch, daß diese Verbindungen im Gegensatz zu den entsprechenden C-Verbindungen nur metastabil sind und unter Bildung von SiX_4 und SiX_2 zerfallen. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist normalerweise aber sehr klein. Bei Zusatz eines Katalysators wird die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr stark beschleunigt, so daß jetzt innerhalb kurzer Zeit quantitative Spaltung erfolgt ⁴⁾.

Die Zweiwertigkeit in der vierten HG. des Periodensystems

Die Neigung zur Bildung zweiwertiger Verbindungen nimmt bei den Elementen der vierten HG. des Periodensystems vom Kohlenstoff zum Blei hin zu. Während diese Gesetzmäßigkeit bei den Element-Wasserstoff-Verbindungen nicht

⁴⁾ Beim Sn_2Cl_6 ist die Instabilität der Sn-Sn-Bindung bereits so groß, daß die der Zersetzung von Si_2Cl_6 analoge Reaktion $\text{Sn}_2\text{Cl}_6 \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{SnCl}_2$ bereits bei tiefer Temperatur mit großer Geschwindigkeit abläuft. Eine Reaktionsbeschleunigung durch einen Katalysator wie LiAlH_4 oder organischen Basen ist hier nicht mehr erforderlich.

verfolgt werden kann, da das experimentell vorliegende Material noch zu gering ist, sieht man bei den Element-Chlor-Verbindungen folgendes:

Während Blei(II)-chlorid wesentlich stabiler ist als Blei(IV)-chlorid, hält sich die Beständigkeit von Zinn(II)-chlorid und Zinn(IV)-chlorid ungefähr die Waage. Beim Germanium ist die Neigung zur Bildung vierwertiger Verbindungen schon wesentlich stärker ausgeprägt; jedoch ist das Germanium(II)-chlorid noch eine durchaus stabile Verbindung. Der Kohlenstoff scheint trotz gegenteiliger Literaturangaben ³⁹⁾ nach dem neuesten Stand der Kenntnisse nicht mehr in der Lage zu sein, ein faßbares Dichlorcarbon CCl_2 zu bilden.

Es ist daher nicht verwunderlich, daß auch das Silicium noch zweiwertig aufzutreten vermag. Allerdings konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit kein freies Silen oder Dichlorsilen gewonnen werden; in dem aus Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan mit Trimethylamin erhaltenen Dodecachlor-pentasilan $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ $= \text{SiCl}_4 \cdot 4 \text{SiCl}_2$ muß jedoch die Anwesenheit von zweiwertigem Silicium neben vierwertigem angenommen werden.

C. Beschreibung der Versuche

I. Arbeitsmethodik

1. Apparative Anordnungen

Das Arbeiten mit gasförmigen oder luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Stoffen, wie Hydriden, Siliciumhalogeniden usw., erforderte eine geschlossene Apparatur. Soweit möglich, wurden die Umsetzungen der Reaktionspartner, die Trennung und die Untersuchungen der Reaktionsprodukte in einer Stockschen Hochvakuumapparatur durchgeführt. Sie diente auch zur Reinigung und Aufbewahrung der Ausgangspräparate.

Die in den folgenden Versuchen verwendete Apparatur bestand aus einer Pumpengruppe mit Öl- und Quecksilberdiffusionspumpe und einer Töplerpumpe zur quantitativen volumetrischen Bestimmung unkondensierbarer Stoffe. Neben einer Fraktioniergruppe zur Reinigung von kondensierbaren Stoffen enthielt die Anordnung einen Vorratsteil für flüchtige Substanzen, sowie Meßvolumina zur Bestimmung von Gasmengen. Da die HV-Apparatur im wesentlichen nach A. STOCK ⁴⁰⁾ gebaut wurde und die allgemeinen Teile bereits eingehend abgehandelt worden sind ⁴¹⁾, kann von einer genaueren Beschreibung abgesehen werden.

Die für die Versuche benötigten Sonderapparaturen werden bei den einzelnen Versuchsbeschreibungen behandelt.

2. Analysenmethoden

Die Ermittlung der Menge von kondensierbaren, bei ZT gasförmigen Stoffen erfolgte nach sorgfältiger Fraktionierung durch gasvolumetrische Messung oder Wägung mit einem Gaswiegekolben. Bei ZT flüssige, kondensierbare Substanzen wurden durch Wägung in einer Wägefalle bestimmt. Soweit möglich erfolgte die Handferung mit empfindlichen Festkörpern in einem Stickstoffkasten.

Im einzelnen wurden hauptsächlich folgende Bestimmungen durchgeführt:

a) Wasserstoff: In der HV-Apparatur entwickelter Wasserstoff wurde durch Überleiten über eine mit flüssiger Luft oder flüssigem Stickstoff gekühlte Falle von kondensierbaren Stoffen abgetrennt und in ein bekanntes Volumen getöplert, welches je nach Bedarf verändert werden konnte. Aus eingestelltem Druck, bekanntem Volumen und gemessener Temperatur ließ sich die Molmenge bestimmen nach:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

n = Molzahl des Gases,
p = Druck (Torr),
V = Volumen (ml),
R = Gaskonstante,
T = Raumtemperatur (°K)

b) Chlorid: Chlorid wurde nach VOLHARD mit $n/10$ - AgNO_3 titriert. Reduzierende Proben, wie z.B. niedere Siliciumchloride, wurden vorher alkalisch hydrolysiert, hydridhaltige Proben mit Methanol zersetzt.

c) Silicium: Nach alkalischer Hydrolyse der Substanz wurde mehrmals mit konz. Salzsäure abgeraucht und das Si als SiO_2 bestimmt. Lag die zu bestimmende Siliciumverbindung als Si-H-Verbindung oder im Gemisch mit Metallhydriden vor, erfolgte die alkalische Hydrolyse vorsichtig in Äther an der HV-Apparatur.

In Gegenwart von Al bzw. Al_2O_3 wurde das SiO_2 nach Behandlung mit 30proz. HF und H_2SO_4 konz. als SiF_4 abgeraucht und durch Differenzwägung bestimmt,

Für die Bestimmung des Siliciums im $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ kam die für Zinnanalysen von KOTSCHESCHKOW ²⁸⁾ ausgearbeitete Methode zur Anwendung: In ein Quarzrohr wurde die Probe mit einem Gemisch aus konz. H_2SO_4 und rauchender HNO_3 zersetzt und nach Glühen der Substanz das Silicium als SiO_2 bestimmt (vgl. dazu Seite 77).

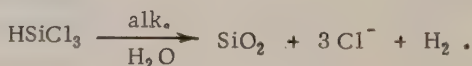
d) Trimethylamin: Soweit eine gasvolumetrische Bestimmung von Trimethylamin nicht möglich war, wurde das Amin in wäßriger Lösung mit NaOH in Freiheit gesetzt und in vorgelegte $n/10$ -HCl destilliert. Aus dem HCl-Verbrauch ergab sich die Menge Trimethylamin.

e) Monosilan: Zur Bestimmung des Monosilans wurde die gasvolumetrische Methode angewandt. Voraus ging jedesmal eine sorgfältige Fraktionierung über Kühlbäder von -130° bis -150°C , die zur Kontrolle der Reinheit der Fraktion mit einer Tensionsmessung oder einer Molekulargewichtsbestimmung nach DUMAS verbunden war.

f) Disilan: Disilan wurde gasvolumetrisch nach sorgfältiger Fraktionierung über Kühlbäder von -100°C bis -105°C bestimmt. Die Reinheit der Fraktion ergab sich aus der Tensionsmessung oder Molekulargewichtsbestimmung nach DUMAS. Qualitative Prüfung auf Silangehalt in Äther erfolgte durch alkalische Hydrolyse unter H_2 -Entwicklung.

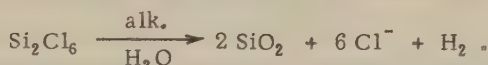
g) Siliciumtetrachlorid: Siliciumtetrachlorid wurde durch Wägung nach Fraktionierung über auf -40°C bis -60°C gekühlte Fallen bestimmt. Für den Fall, daß SiCl_4 durch Trimethylamin verunreinigt war, erfolgte die quantitative Bestimmung aus wäßriger Lösung durch Cl^- -Titration nach VOLHARD.

h) Silicochloroform: Die Menge wurde durch Wägung nach vorangegangener Fraktionierung über Kühlfallen von -50°C bis -78°C bestimmt. Der Reinheitsgrad ergab sich aus Tensionsmessung, oder Messung des bei alkalischer Hydrolyse gebildeten Wasserstoffs:

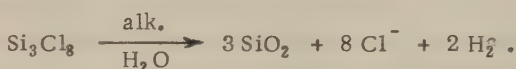


Im Gemisch mit SiCl_4 wurde HSiCl_3 durch alkalische Hydrolyse und Messung des gebildeten Wasserstoffs bestimmt.

i) Hexachlor-disilan: Si_2Cl_6 wurde nach sorgfältiger Fraktionierung durch Wägung bestimmt. Der Grad der Reinheit ergab sich aus der Tensionsmessung oder Messung des bei alkalischer Hydrolyse gebildeten Wasserstoffs nach:



k) Oktachlor-trisilan: Die Ermittlung der Reinheit des bei ZT im HV schwerflüchtigen Si_3Cl_8 (Tension bei $46,3^\circ\text{C} = 1 \text{ Torr}$) erfolgte durch Messung des durch alkalische Hydrolyse gebildeten Wasserstoffs:



Die quantitative Bestimmung erfolgte durch Wägung.

l) Lithiumalanat: Die Gehaltsbestimmung der ätherischen LiAlH_4 -Lösung wurde nach zwei Methoden vorgenommen: 1.) Hydrolyse einer geringen Menge der Lösung (1-2 ml) mit Wasser und Titration des entstandenen LiOH mit $n/10\text{-HCl}$ in der Wärme gegen Bromthymolblau als Indikator. 2.) Zersetzung der Lösung in der HV-Apparatur mit Methanol und Bestimmung des entstandenen Wasserstoffs.

m) Aluminiumwasserstoff: Die Bestimmung von AlH_3 in Äther erfolgte durch Messung des durch Methanolyse einer Probe in der HV-Apparatur gebildeten Wasserstoffs.

n) Lithiumboranat: Die Gehaltsbestimmung wurde durch Hydrolyse einer Probe mit $n/10\text{-HCl}$ und Rücktitration des überschüssigen HCl mit $n/10\text{-NaOH}$ gegen Methylorange durchgeführt.

3. Molekulargewichtsbestimmungen

Die Molekulargewichte kondensierbarer, bei ZT gasförmiger Stoffe wurden nach der Methode von DUMAS bestimmt. Eine bestimmte, in einem bekannten Volumen abgemessene Molmenge eines Stoffes wurde in einen Gaswägekolben einkondensiert und nach Auftauen auf ZT zur Wägung gebracht. Aus der Molzahl (vgl. Gleichung auf Seite 49) und dem Gewicht der Substanz ergibt sich sein Molekulargewicht.

Molekulargewichte in Benzol löslicher Verbindungen wurden nach BECKMANN ermittelt.

II. Ausgangsstoffe

Käufliche Ausgangsstoffe wie HCl , Cl_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ und Pyridin erforderten eine sorgfältige Reinigung, die durch fraktionierte Kondensation in der HV-Apparatur durchgeführt wurde. Soweit es sich um Gase handelte, erfolgte die Aufbewahrung der Ausgangspräparate in einem Vorratsteil der HV-Apparatur; Flüssigkeiten wurden teilweise in Ampullen aufbewahrt.

1. Hexachlor-disilan: Die Darstellung von Hexachlor-disilan erfolgte nach einer von W. ROMACKER ⁴²⁾ ausgearbeiteten Methode.

Ein Gemisch, bestehend aus 10 Gewichtsteilen Silicium (techn), 10 Gewichtsteilen Seesand und 1 Teil wasserfreiem MgCl_2 (als Katalysator), wurde bei 250° bis 270°C mit Chlorgas, das durch getrockneten N_2 verdünnt und mit SiCl_4 gesättigt war, umgesetzt. Die anfallenden Reaktionsprodukte (SiCl_4 , Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 und höhere) wurden durch Destillation getrennt.

Si_2Cl_6 wurde durch isotherme Destillation in einer Kolonne mit Dephlegmator und fraktionierte Kondensation in der HV-Apparatur gereinigt. Die Bestimmung der Reinheit erfolgte durch Messung des bei alkalischer Hydrolyse gebildeten H_2 (siehe Gleichung auf Seite 51). Das erhaltene Hexachlor-disilan war von praktisch 100proz. Reinheit.

2. Oktachlor-trisilan: Si_3Cl_8 fiel bei den Versuchen zur Darstellung von Si_2Cl_6 in einer Ausbeute von 3% an. Die Reinigung erfolgte durch isotherme Destillation in einer Kolonne mit Dephlegmator. Der Reinheitsgrad wurde durch Messung des bei alkalischer Hydrolyse gebildeten H_2 (siehe Gleichung auf Seite 51) ermittelt. Si_3Cl_8 kam in praktisch 100proz. Reinheit zur Anwendung.

3. Disilan: Die Darstellung von Si_2H_6 erfolgte durch Hydrierung von Si_2Cl_6 mit Lithiumalanat in Diäthyläther (siehe Seite 14).

4. Trisilan: Trisilan wurde aus Si_3Cl_8 und Lithiumalanat in Diäthyläther dargestellt (siehe Seite 18). Auf Grund der ähnlichen Dampfdrucke von Diäthyläther und Si_3H_8 war eine Isolierung durch fraktionierte Kondensation in der HV-Apparatur nicht möglich. Si_3H_8 kam daher als ätherische Lösung zur Anwendung.

5. Lithiumalanat: Eine ätherische LiAlH_4 -Lösung wurde durch Umsetzung einer unter Äther gemahlenen LiH -Suspension mit einer ätherischen AlCl_3 -Lösung nach den Angaben von H. I. SCHLESINGER ¹⁷⁾ dargestellt.

6. Aluminiumwasserstoff: Aluminiumwasserstoff in Diäthyläther wurde durch Umsetzung einer ätherischen LiAlH_4 -Lösung mit einer entsprechenden Menge einer ätherischen AlCl_3 -Lösung gewonnen:



Es wurde dabei ein geringer Überschuß an AlCl_3 verwendet, so daß die Lösung etwa 1% AlH_2Cl enthielt; damit war eine quantitative Reaktion des LiH-Anteils des LiAlH_4 gewährleistet. Die Lösung wurde von ausgefallenem LiCl abpipettiert; (zur Gehaltsbestimmung vgl. Seite 51).

7. Lithiumalanat/Aluminiumwasserstoff-Gemisch

Eine Lösung von Lithiumalanat und Aluminiumwasserstoff (Molverhältnis 1, 17 : 1) in Diäthyläther wurde dargestellt durch Umsetzung einer ätherischen LiAlH_4 -Lösung mit SiCl_4 nach der Reaktionsgleichung:



In einem 100 ml Kolben wurden 20 ml einer 1,4molaren LiAlH_4 -Lösung in Diäthyläther einpipettiert ($\text{LiAlH}_4 = 28 \text{ mMol}$), das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen und unter Kühlung mit flüss. N_2 3,22 mMol (548 mg) gereinigtes SiCl_4 zukondensiert.

Es wurde auf ZT aufgetaut. Dabei entwickelte sich entsprechend der Reaktionsgleichung (siehe oben) SiH_4 , und LiCl fiel aus. SiH_4 ließ sich durch fraktionierte Kondensation quantitativ abtrennen. Das übrige Reaktionsgemisch, bestehend aus der Lösung von 12,88 mMol AlH_3 und 15,12 mMol LiAlH_4 und aus 12,88 mMol ungelöstem LiCl , kam unmittelbar zur Anwendung.

8. Lithiumboranat: LiBH_4 in Diäthyläther wurde nach O.KLEJNOT⁴⁴⁾ aus einer ätherischen LiH-Suspension und Borfluorid-diätherat dargestellt.

III. Umsetzung von Silanen und Chlorsilanen $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ (X + H oder Cl) mit Metallhydriden in Diäthyläther

Versuch 1: Umsetzung von Si_2H_6 mit LiAlH_4 im Molverhältnis 1 : 1

Apparatur: Als Umsetzungsgefäß diente ein 25 ml Kolben, der an die HV-Apparatur angeschlossen war.

Einsatz: 10,05 mMol Si_2H_6 (tensionsrein), 10,02 mMol LiAlH_4 , 8,5 ml Diäthyläther.

Molverhältnis $\text{Si}_2\text{H}_6 : \text{LiAlH}_4 = 1,0 : 1,0$.

Durchführung: In das Reaktionsgefäß wurde die ätherische LiAlH_4 -Lösung einpipettiert, der Kolben an die HV-Apparatur angeschlossen und das Si_2H_6 aus einem Meßvolumen durch Kühlung mit flüss. N_2 zukondensiert. Mit Hilfe eines CO_2 / "Tri"-Bades wurde sodann das Reaktionsgemisch langsam von

-196°C auf -60°C aufgetaut und 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten.

Die nahezu klare ätherische Lösung wurde anschließend von den entstandenen leichtflüchtigen Produkten durch Fraktionierung aus einem Bad von -100°C über Bäder von -140°C (Disilan und gr. Mengen Äther) und -196°C (SiH₄) befreit.

0,08 mMol H₂ und 0,76 mMol SiH₄ waren während der Reaktion entstanden.

Das übrige Reaktionsgemisch wurde zusammen mit den in der -140°C-Falle enthaltenen Produkten rasch auf ZT aufgetaut. Bei dieser Temperatur (20°C) ließ sich eine konstante Gasentwicklung durch den Druckanstieg am Manometer beobachten. Zur Vermeidung von Überdruck wurde zeitweise ein Teil der flüchtigen Produkte in eine mit flüss. N₂ gekühlte Vorlage abgezogen. Nach etwa einer Std. blieb der Druck konstant. Die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte wurden wieder über Bäder von -140°C und -196°C fraktioniert; dabei traten nur noch Spuren von H₂ auf.

9,10 mMol SiH₄ (Tension bei -140°C: 100 Torr; gef. 99 Torr) waren entstanden.

Molgewicht: gef. 32,1; ber. 32,0 .

Um eventuell nicht umgesetztes Si₂H₆, das durch das zeitweise Abziehen der flüchtigen Produkte aus dem Reaktionsgemisch entfernt war, der Reaktion zuzuführen, wurden die SiH₄-freien Anteile nochmals 30 Min. bei ZT mit der LiAlH₄-Lösung umgesetzt.

0,10 mMol SiH₄ waren noch entstanden.

Die bei ZT flüchtigen, SiH₄-freien Kondensate wurden der alkalischen Hydrolyse unterworfen, um noch flüchtige Si-H-Verbindungen durch H₂-Entwicklung festzustellen. Es entstanden hierbei jedoch nur Spuren von H₂.

Der nichtflüchtige ätherlösliche Reaktionsrückstand, ein weißer Festkörper und ein farbloses Öl, wurden anschließend 2 Stdn. auf 90°C erhitzt. Eine geringe Menge einer farblosen Flüssigkeit destillierte hierbei an die kälteren Kolbenwände; außerdem bildeten sich 0,38 mMol SiH₄. Die klare Flüssigkeit explodierte an der Luft unter brauner Si- und weißer SiO₂-Abscheidung.

Reaktionsprodukte: H₂: 0,08 mMol, die vermutlich durch Spuren H₂O entstanden waren;

SiH₄: 9,96 mMol (= 49,6% des als Si₂H₆ eingesetzten Si);

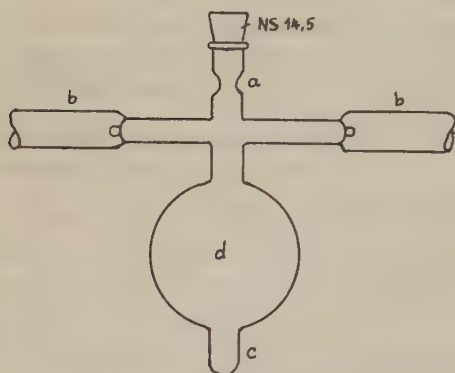
Der Rückstand enthält die übrigen 50,4% des Si, nach der Stoffbilanz errechnet sich eine Buttozzusammensetzung von SiH_{2,02}.

Ergebnis: Disilan wird bei -60°C nur sehr langsam, bei ZT in einer ruhigen Reaktion in Gegenwart von LiAlH₄ in Diäthyläther zu SiH₄ und einem nichtflüchtigem Silan der Buttozzusammensetzung SiH₂ im Molverhält-

nis 1 : 1 gespalten. Eine Aussage über die Funktion des LiAlH_4 läßt sich anhand dieses Versuches noch nicht machen.

Versuch 2: Umsetzung von Si_2H_6 mit LiAlH_4 im Molverhältnis 6,3 : 1

Apparatur: Die Reaktion wurde in einem Abschmelzkolben aus Jenaer Glas nach Abb. 1 durchgeführt.



- a = Abschmelzkapillare,
- b = Zerschlagventil,
- c = Ausfrierzapfen,
- d = Kolben mit 500 ml Inhalt

Abb. 1

Einsatz: 37,20 mmol Si_2H_6 (tensionsrein),
5,93 mmol LiAlH_4 ,
5 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{Si}_2\text{H}_6 : \text{LiAlH}_4 = 6,3 : 1,0$.

Durchführung: In den mit N_2 gefüllten Reaktionskolben wurden 5 ml einer 1,19-molaren Lösung von LiAlH_4 in Diäthyläther einpipettiert, das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen, eingefroren und evakuiert und unter Kühlung mit flüss. N_2 aus einem Meßgefäß Si_2H_6 zukondensiert. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen angeschmolzen und der Kolbeninhalt auf ZT erwärmt.

Beim Auftauen des Reaktionsgemisches setzte lebhafte Gasentwicklung ein, die etwa 3 Stdn. anhielt. Mit Ausnahme eines sehr geringfügigen, weißen Niederschlags waren die Umsetzungsprodukte in Äther gelöst.

Nach 12 stündigem Stehen bei ZT wurde der Kolben über das Zerschlagventil b an die HV-Apparatur angeschlossen und die bei ZT flüchtigen Produkte durch Fraktionierung über Bäder von -100°C (Äther), -140° (Si_2H_6) und -196°C (SiH_4) isoliert. Außer einer nur sehr geringen Menge H_2 war SiH_4 entstanden; Si_2H_6 war quantitativ zersetzt.

Zur Prüfung auf das Vorhandensein schwererflüchtiger Silane im Reaktionsgemisch wurde der von den leichtflüchtigen Anteilen befreite, abkondensierte Äther der alkalischen Hydrolyse unterworfen. Es entstanden jedoch keine nennenswerten Mengen H_2 .

Der bei ZT nichtflüchtige Reaktionsrückstand enthielt neben dem eingesetzten $LiAlH_4$ eine ölige, farblose Flüssigkeit, die bei Kühlung mit flüss. N_2 glasartig erstarrte.

Reaktionsprodukte: 0,05 mMol H_2 ,
37,52 mMol SiH_4 (50,4% des als Si_2H_6 eingesetzten Si),
Das nichtflüchtige Siliciumhydrid im Rückstand enthält die restlichen 49,6% des Si; nach der Stoffbilanz errechnet sich eine Bruttozusammensetzung von $SiH_{1,98}$.

Ergebnis: Si_2H_6 wird in Gegenwart von $LiAlH_4$ als Katalysator in Diäthyläther zu flüchtigem SiH_4 und nichtflüchtigem SiH_2 im Molverhältnis 1 : 1 gespalten nach der Bruttogleichung $Si_2H_6 \rightarrow SiH_4 + SiH_2$.

Versuch 3: Umsetzung von Si_2H_6 mit AlH_3

Apparatur: Analog Versuch 2.

Einsatz: 34,97 mMol Si_2H_6 (tensionsrein),
6,05 mMol AlH_3 (1% AlH_2Cl -haltig),
5 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $Si_2H_6 : AlH_3 = 5,8 : 1,0$.

Durchführung: In das Reaktionsgefäß wurden 5 ml einer frisch bereiteten, schwach Cl^- -haltigen 1,21molaren AlH_3 -Lösung in Diäthyläther einpipettiert und unter HV durch Kühlung mit flüss. N_2 aus einem Meßgefäß Si_2H_6 zukondensiert. Nach Abschmelzen des Reaktionskolbens wurde der Inhalt auf ZT aufgetaut und 15 Stdn. bei dieser Temperatur stehen gelassen. Der AlH_3 war dabei teilweise als schleimiger Niederschlag ausgefallen.

Anschließend erfolgte, nachdem der Kolben am HV geöffnet war, Isolierung der Reaktionsprodukte durch fraktionierte Kondensation über Kühlbäder von $-100^\circ C$ (Äther), $-140^\circ C$ (Si_2H_6) und $-196^\circ C$. 0,13 mMol Si_2H_6 wurden unter SiH_4 -Bildung zersetzt, der Rest war unverändert.

Reaktionsprodukte: 0,18 mMol H_2 (vermutlich durch Hydrolyse von AlH_3 mit Spuren H_2O entstanden),
0,13 mMol SiH_4 (0,37% des als Si_2H_6 eingesetzten Si),
34,84 mMol Si_2H_6 waren unverändert.

Ergebnis: Si_2H_6 wird in Gegenwart von AlH_3 in Diäthyläther nur spurenweise in SiH_4 (und SiH_2) zersetzt.

Versuch 4: Umsetzung von Si_2H_6 mit einem Gemisch aus LiAlH_4 und AlH_3

Apparatur: Die Umsetzung erfolgte in einem 100 ml Kolben, der an der HV-Apparatur angeschlossen war.

Einsatz: 4,87 mMol Si_2H_6 (tensionsrein),
15,10 mMol LiAlH_4 ,
12,90 mMol AlH_3
20 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{Si}_2\text{H}_6 : \text{LiAlH}_4 : \text{AlH}_3 = 1,0 : 3,1 : 2,7$,
Molverhältnis $\text{LiAlH}_4 : \text{AlH}_3 = 1,2 : 1,0$.

Durchführung: Zu der im Reaktionsgefäß an der HV-Apparatur dargestellten Lösung von LiAlH_4 und AlH_3 in Diäthyläther (siehe Seite 53) wurde unter Kühlung mit flüss. N_2 Si_2H_6 zukondensiert und anschließend auf ZT aufgetaut.

Nach einer Reaktionszeit von 1 Std. bei ZT wurden die flüchtigen Reaktionsprodukte abgezogen und zu ihrer Isolierung über Kühlbäder von -100°C (Abtrennung des Äthers), -140°C (Isolierung des Si_2H_6) und -196°C (Abtrennung des SiH_4 und Reinigung von H_2) fraktioniert.

Der Rückstand enthielt unverändertes Hydridgemisch.

Reaktionsprodukte: 0,03 mMol H_2 ,
0,02 mMol SiH_4 (0,04% der erwarteten Menge),
4,80 mMol Si_2H_6 ließen sich unzersetzt wiedergewinnen.

Ergebnis: Si_2H_6 wird durch ein Gemisch von LiAlH_4 und AlH_3 in Diäthyläther bei ZT nur in Spuren unter SiH_4 -Entwicklung zersetzt.

Versuch 5: Umsetzung von Si_2H_6 mit LiBH_4

Apparatur: Die Reaktion wurde in einem Abschmelzkolben (vgl. Versuch 2) von etwa 350 ml Inhalt durchgeführt.

Einsatz: 10,70 mMol Si_2H_6 (tensionsrein),
4,55 mMol LiBH_4 ,
5 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{Si}_2\text{H}_6 : \text{LiBH}_4 = 2,4 : 1,0$.

Durchführung: In den mit N_2 gefüllten Abschmelzkolben wurden 5 ml einer 0,91molaren LiBH_4 -Lösung in Diäthyläther einpipettiert, das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen und unter Kühlung mit flüss. N_2 eine gemessene Menge Si_2H_6 zukondensiert. Anschließend wurde der Kolben unter den entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen abgeschmolzen und auf ZT aufgetaut; das beim Einfrieren ausgefallene LiBH_4 ging nur sehr langsam wieder in Lösung.

Das Reaktionsgefäß wurde nach 15stündigem Stehen bei ZT an die HV-Apparatur angeschlossen und die bei ZT flüchtigen Produkte abgezogen.

Nach fraktionierter Kondensation über Kühlbäder von -100°C (Äther) und -196°C (Disilan) ließen sich 0,08 mmol H_2 und 10,69 mmol unverändertes Si_2H_6 isolieren.

Ergebnis: Si_2H_6 wird in Gegenwart von LiBH_4 in Diäthyläther nicht zersetzt.

Versuch 6: Umsetzung von Si_3H_8 mit LiAlH_4

Apparatur: Die Umsetzung erfolgte in einem 50 ml Kolben an der HV-Apparatur.

Einsatz: 5,11 mmol Si_3H_8 ,
7,50 mmol LiAlH_4 ,
35 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{Si}_3\text{H}_8 : \text{LiAlH}_4 = 1,0 : 1,5$.

Durchführung: In den Reaktionskolben wurden 5 ml einer 1,40molaren LiAlH_4 -Lösung in Diäthyläther eingefüllt und das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen. Sodann wurde unter Kühlung mit flüss. N_2 eine Lösung von 5,11 mmol Si_3H_8 in 30 ml Diäthyläther (erhalten aus Versuch 11) aufkondensiert und das Reaktionsgemisch auf ZT aufgetaut.

Anhand des gleichmäßigen Druckanstiegs bei ZT ließ sich eine gleichmäßige Gasentwicklung beobachten. Zur Vermeidung von Überdruck wurde zeitweise ein Teil der leichtflüchtigen Produkte abgezogen und in einer mit flüss. N_2 gekühlten Vorlage aufgefangen. Nach etwa 40 Min. härte die Gasentwicklung auf; es wurde noch weitere 20 Min. stehen gelassen.

Zur Isolierung der Reaktionsprodukte wurde die klare, ätherische Lösung der fraktionierten Kondensation über Kühlbäder von -140°C (Äther) und -196°C (SiH_4) unterworfen. Dabei ließ sich neben Spuren H_2 hauptsächlich SiH_4 isolieren (5,04 mmol = 32,9% des Si).

Die bei ZT flüchtigen, von SiH_4 befreiten Anteile wurden zur Prüfung auf schwerer flüchtige Silane anhand der H_2 -Entwicklung mit wäßriger KOH hydrolysiert. Es entwickelten sich nur unbedeutende Mengen von H_2 ; schwerer flüchtige Silane waren also nicht entstanden.

Der ätherfreie Rückstand enthielt festes LiAlH_4 und ein bei ZT nichtflüchtiges, öliges Silan, das den Rest des Siliciums enthielt. (10,29 mmol Si = 67,1% des als Si_3H_8 eingesetzten Si). Das Silan explodierte nach kurzer Zeit bei Stehen an der Luft unter brauner Si- und weißer SiO_2 -Abscheidung.

Reaktionsprodukte: 0,09 mMol H_2 (vermutlich durch spurenweise Hydrolyse entstanden),

5,04 mMol SiH_4 (32,9% des als Si_3H_8 einges. Si),

Der Rest des Si (67,1 %) liegt als nichtflüchtiges Silan der Bruttozusammensetzung $SiH_{2,0}$ vor.

Ergebnis: Si_3H_8 wird in Gegenwart von $LiAlH_4$ in Äther zu SiH_4 (Molverhältnis 1 : 1) umgewandelt. Der Rest des Si fällt als nichtflüchtige Siliciumwasserstoffverbindung der Bruttozusammensetzung SiH_2 an. Das Umsetzungsverhältnis ergibt sich zu $Si_3H_8 : SiH_4 : SiH_2 = 1 : 1 : 2$.

Versuch 7: Umsetzung von Si_3H_8 mit AlH_3

Apparatur: Die Umsetzung erfolgte in einem 100 ml Kolben an der HV-Apparatur.

Einsatz: 4,78 mMol Si_3H_8 ,
8,34 mMol AlH_3 (1proz. an AlH_2Cl),
25 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $Si_3H_8 : AlH_3 = 1,0 : 1,7$.

Durchführung: In das Reaktionsgefäß wurde unter N_2 eine frisch bereitete Lösung von 8,34 mMol AlH_3 in 10 ml Diäthyläther eingefüllt, der Kolben an die HV-Apparatur angeschlossen und 15 ml einer ätherischen Lösung von 4,78 mMol Si_3H_8 unter Kühlung mit flüss. N_2 zukondensiert. Anschließend wurde auf ZT aufgetaut und das Reaktionsgemisch eine Std. bei dieser Temperatur gehalten. Die Lösung, aus der zum Teil fester AlH_3 ausgefallen war, wurde mit Hilfe eines Magnetrührers durchmischt.

Durch fraktionierte Kondensation über Kühlbäder von $-100^\circ C$ (Äther und Si_3H_8), $-140^\circ C$ (Si_2H_6) und $-196^\circ C$ (SiH_4) ließen sich nur eine geringe Menge H_2 (0,07 mMol), die vermutlich aus Zersetzung von AlH_3 stammte, und 0,08 mMol SiH_4 isolieren; Si_2H_6 trat nicht auf.

Eine quantitative Isolierung von unverändertem Si_3H_8 wurde nicht vorgenommen, da diese auf Grund der ähnlichen Dampfdrucke von Si_3H_8 und Diäthyläther nur sehr unvollständig gelingen würde.

Im Reaktionsrückstand befand sich nach Abzug sämtlicher, bei ZT flüchtigen Produkte festes, unverändertes AlH_3 ; ins Gewicht fallende Mengen nichtflüchtiger Silane wurden nicht beobachtet.

Reaktionsprodukte: 0,07 mMol H_2 ,
0,08 mMol SiH_4 (entspricht einer Zersetzung von 1,7% des Si_3H_8).

Ergebnis: Si_3H_8 wird in Gegenwart von AlH_3 in Diäthyläther nur in Spuren (1,7%) unter SiH_4 -Bildung gespalten.

Versuch 8: Umsetzung von Si_2Cl_6 mit LiAlH_4 durch langsames Auftauen der eingefrorenen Komponenten.

Apparatur: Die Reaktion wurde in einem Kolben mit Filtriervorrichtung nach Abb. 2 durchgeführt.

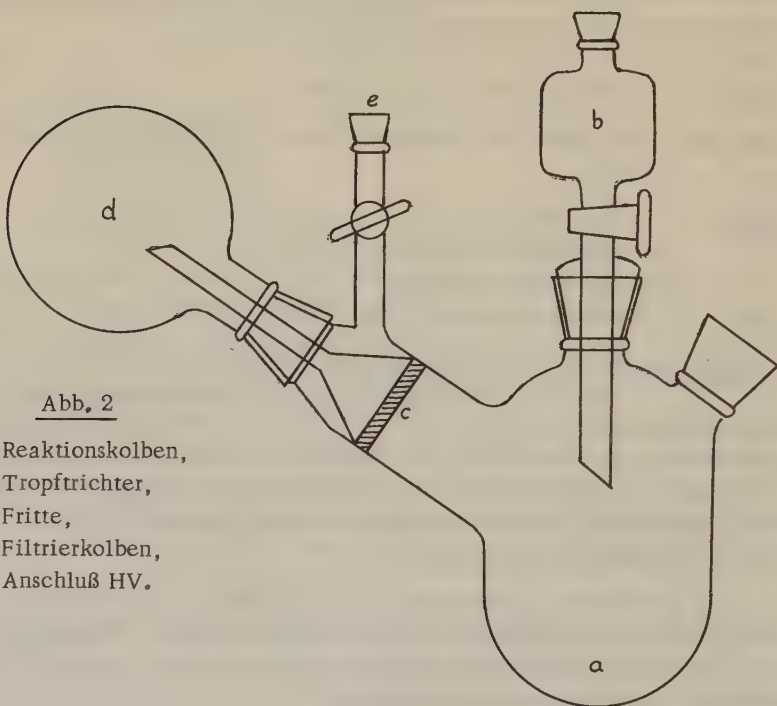


Abb. 2

- a) Reaktionskolben,
- b) Tropftrichter,
- c) Fritte,
- d) Filtrierkolben,
- e) Anschluß HV.

Einsatz: 12,53 mmol Si_2Cl_6 ,
75,60 mmol LiAlH_4 ,
54 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{Si}_2\text{Cl}_6 : \text{LiAlH}_4 = 1,0 : 6,0$.

Durchführung: In das Reaktionsgefäß wurde aus der HV-Apparatur das Si_2Cl_6 einkondensiert und 54 ml einer 1,40molaren LiAlH_4 -Lösung in Diäthyläther vorsichtig unter dauernder Kühlung mit flüss. N_2 zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß in ein Kühlbad von -120°C gestellt und dieses langsam innerhalb 3 Stdn. auf -65°C erwärmt.

Aus der bei -65°C schwach getrübbten ätherischen Lösung wurden so dann die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte H_2 und SiH_4 abgezogen und isoliert.

0,28 mMol H_2 hatten sich während der Reaktion gebildet (diese entstanden sehr wahrscheinlich durch Reaktion von Spuren HCl -Verunreinigung des Si_2Cl_6 mit LiAlH_4);

SiH_4 konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch weiter auf ZT erwärmt. Dabei schied sich sehr rasch das bei tiefer Temperatur in Lösung befindliche LiCl ab, während AlH_3 zunächst noch in Lösung war und erst bei längerem Stehen bei ZT langsam ausfiel.

Nachdem das Reaktionsgemisch eine Std. bei ZT gestanden hatte, wurden H_2 und SiH_4 , die sich erneut gebildet hatten, durch fraktionierte Kondensation isoliert.

Bei Erwärmung von -65°C auf ZT waren weitere 0,07 mMol H_2 und 0,23 mMol SiH_4 entstanden.

Die ätherische Lösung wurde im Reaktionsgefäß filtriert und das LiCl quantitativ bestimmt:

$\text{LiCl}_{\text{gef.}}: 73,8 \text{ mMol}; \text{LiCl}_{\text{ber.}}: 75,1 \text{ mMol}.$

Unter Berücksichtigung der geringen Löslichkeit des LiCl in Äther ergibt sich hieraus die quantitative Hydrierung des Si_2Cl_6 durch den LiH -Anteil des LiAlH_4 , 75,60 mMol AlH_3 entstanden demnach als Nebenprodukt.

Der Äther enthielt nun noch gelöstes Si_2H_6 , das durch Fraktionierung über ein -100°C -Bad in eine auf -196°C gekühlte Falle isoliert wurde und gelöstes AlH_3 . Der großen Schwierigkeit einer quantitativen Isolierung von Si_2H_6 aus größeren Mengen Äther zufolge gelang es nur 11,74 mMol Si_2H_6 (93,7%) zu isolieren; 0,56 mMol (4,5%) Si_2H_6 blieben im Äther zurück.

Unbedeutende Mengen von nichtflüchtigem Silan, die auf Grund der SiH_4 -Entwicklung zu erwarten waren, wurden nicht bestimmt.

Reaktionsprodukte: 0,35 mMol H_2 ,
0,23 mMol SiH_4 (bei ZT entstanden),
12,30 mMol Si_2H_6 (98,2%),
73,8 mMol LiCl (98,1% der ber. Menge).

Ergebnis: Si_2Cl_6 wird durch LiAlH_4 in Diäthyläther unter langsamer Erwärmung von -196°C auf ZT quantitativ nach der Gleichung $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + 6 \text{LiAlH}_4 \longrightarrow \text{Si}_2\text{H}_6 + 6 \text{LiCl} + 6 \text{AlH}_3$ zu Si_2H_6 hydriert.

Si_2H_6 und AlH_3 , die während der Reaktion nebeneinander bei ZT in Lösung vorliegen, reagieren nur in einem Ausmaß von 1,8% unter Spaltung des Si_2H_6 zu SiH_4 und SiH_2 (vgl. Versuch 3).

Versuch 9: Umsetzung von Si_2Cl_6 mit LiAlH_4 durch schnelles Auftauen der eingefrorenen Komponenten.

Apparatur: siehe Versuch 8, Abb. 2, ohne Tropftrichter.

Einsatz: 11,70 mMol Si_2Cl_6 ,
70,00 mMol LiAlH_4 ,
50 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{Si}_2\text{Cl}_6 : \text{LiAlH}_4 = 1,0 : 6,0$.

Durchführung: In das Reaktionsgefäß wurden 50 ml einer 1,40molaren LiAlH_4 -Lösung in Diäthyläther einpipettiert, das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen und Si_2Cl_6 unter Kühlung mit flüss. N_2 aufkondensiert. Das Umsetzungsgefäß wurde anschließend in ein Kühlbad von -50° gestellt. Nach kurzer Zeit setzte eine sehr heftige Reaktion ein, die etwa 3 Min. dauerte und dann milder wurde; dabei stieg der Druck sehr rasch an.

Die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte wurden nach einer Reaktionszeit von 10 Min. durch fraktionierte Kondensation aus einem -78°C -Bad über Kühlfallen von -100°C (Äther), -145°C (Si_2H_6) und -196°C (SiH_4) isoliert.

0,27 mMol H_2 waren entstanden (vermutlich durch HCl -Verunreinigung verursacht, vgl. Versuch 8),

1,43 mMol SiH_4 und 9,20 mMol Si_2H_6 wurden isoliert.

Die Bestimmung des bei ZT abfiltrierten LiCl ergab:

$\text{LiCl}_{\text{gef.}}: 68,1 \text{ mMol}, \quad \text{LiCl}_{\text{ber.}}: 70,2 \text{ mMol}.$

Der filtrierte Äther enthielt außer AlH_3 die restliche Menge von Si_2H_6 (1,07 mMol = 9,2%), die bei der Fraktionierung zurückgeblieben waren und nichtflüchtiges Silan (1,43 mMol) der Bruttozusammensetzung SiH_2 (vgl. Versuch 10).

Reaktionsprodukte: 0,27 mMol H_2 ,
1,34 mMol SiH_4 ,
10,27 mMol Si_2H_6 (87,8%),
68,10 mMol LiCl (97,0% der ber. Menge).

Ergebnis: Si_2Cl_6 wird bei tiefer Temperatur unter schnellem Erwärmen zu Disilan in einer Ausbeute von 87,8% hydriert. Der Rest von 12,2% unterliegt einer Spaltung zu SiH_4 und SiH_2 (vgl. dazu Versuch 10).

Versuch 10: Umsetzung von Si_2Cl_6 mit LiAlH_4 bei Zimmertemperatur

Apparatur: Die Umsetzung erfolgte in einem Zweihalskolben mit Tropftrichter.

Einsatz: 12,43 mMol Si_2Cl_6 ,
42,00 mMol LiAlH_4 ,
35 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{Si}_2\text{Cl}_6 : \text{LiAlH}_4 = 1,0 : 3,4$.

Durchführung: In das Reaktionsgefäß wurden 5 ml Diäthyläther einpipettiert, das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen und unter Kühlung mit flüss. N_2 das Si_2Cl_6 zukondensiert. Anschließend wurde das Gemisch auf ZT erwärmt und aus dem Tropftrichter 30 ml einer 1,40molaren LiAlH_4 -Lösung in Diäthyläther in etwa 30 Min. zugetropft. Die Reaktion verlief sehr heftig unter Spritzen und weißer Festkörperabscheidung (LiCl); der Druck stieg rasch an. Zur Vermeidung von Überdruck wurde zeitweise ein Teil der entstandenen leichtflüchtigen Produkte in eine vorgeschaltete, mit flüss. N_2 gekühlte Falle abgezogen.

Nach beendetem Zutropfen wurden die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte durch fraktionierte Kondensation isoliert:

Neben geringen Mengen H_2 (0,29 mMol) war hauptsächlich SiH_4 (8,05 mMol) gebildet worden (der H_2 dürfte von HCl -Verunreinigung des Si_2Cl_6 herrühren).

Das von H_2 und SiH_4 befreite Reaktionsgemisch wurde weitere 30 Min. bei ZT stehen gelassen.

0,03 mMol H_2 und 0,04 mMol SiH_4 waren hierbei noch entstanden.

Aus dem vom Rückstand bei ZT abgezogenen Äther ließen sich 3,94 mMol Si_2H_6 durch fraktionierte Kondensation über ein -100°C -Bad (Äther) in eine auf -196°C gekühlte Falle gewinnen; 0,40 mMol Si_2H_6 blieben im Äther zurück. Diese wurden nach alkalischer Hydrolyse als SiO_2 bestimmt (48 mg $\text{SiO}_2 = 0,8$ mMol Si = 0,4 mMol Si_2H_6).

Im Reaktionsrückstand befand sich überschüssiges Hydrid und eine nichtflüchtige Si-H-Verbindung, die den Rest des Siliciums von 8,09 mMol enthalten mußte, der nicht als flüchtiges SiH_4 oder Si_2H_6 erschien. Die Si-Analyse ergab:

$\text{Si}_{\text{gef.}}$: 7,7 mMol; $\text{Si}_{\text{ber.}}$ 8,09 mMol.

Reaktionsprodukte: 0,32 mMol H_2 ,
8,09 mMol SiH_4 ,
4,34 mMol Si_2H_6 (34,8% der ber. Menge),

Nach der Stoffbilanz errechnet sich für die Silicium-Verbindung im Rückstand (8,09 mMol Si) die Bruttozusammensetzung SiH_2 .

Ergebnis: Si_2Cl_6 wird von LiAlH_4 in Diäthyläther bei ZT in einem Ausmaß von 34,8% zu Si_2H_6 hydriert. Der Rest von 65,2% unterliegt einer Spaltungsreaktion unter Bildung von SiH_4 und SiH_2 im Molverhältnis 1 : 1.

Versuch 11: Umsetzung von Si_3Cl_8 mit LiAlH_4 durch langsames Auftauen der eingefrorenen Komponenten

Apparatur: analog Versuch 8, Abb. 2.

Einsatz: 5,29 mMol Si_3Cl_8 ,
42,00 mMol LiAlH_4 ,
30 ml Diäthyläther,
Molverhältnis Si_3Cl_8 : LiAlH_4 = 1,0 : 8,0.

Durchführung: In einer Glasampulle wurde Si_3Cl_8 in das Reaktionsgefäß eingebracht, die Ampulle in getrockneter N_2 -Atmosphäre zertrümmert und das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen. Unter ständiger Kühlung mit flüss. N_2 wurden langsam 30 ml einer 1,40molaren LiAlH_4 -Lösung in Diäthyläther zugetropft, der Kolben in ein Kühlbad von -120°C gesteckt und dieses allmählich innerhalb von 2 Stdn. auf -65°C aufgetaut. Anschließend erfolgte die Isolierung der leichtflüchtigen Reaktionsprodukte durch fraktionierte Kondensation über Kühlbäder von -140°C (Äther) und -196°C (SiH_4).

0,23 mMol H_2 waren gleich zu Anfang der Reaktion (wahrscheinlich aus HCl -Verunreinigung des Si_3Cl_8) entstanden.

SiH_4 ließ sich nur in Spuren nachweisen.

Aus der anfänglich schwach getrübbten ätherischen Lösung fiel nach einiger Zeit weißes LiCl aus. Es wurde rasch weiter auf ZT erwärmt und das Reaktionsgemisch 1 Std. bei dieser Temperatur gehalten. In Lösung befand sich noch Si_3H_8 und AlH_3 , der sich langsam ebenfalls ausschied.

Die nach dieser Behandlung erneut gebildeten leichtflüchtigen Reaktionsprodukte wurden nochmals isoliert.

0,06 mMol H_2 und 0,18 mMol SiH_4 waren dabei entstanden.

Die Bildung von Si_2H_6 wurde nicht beobachtet.

Nach Filtration des Reaktionsgemisches wurde das LiCl im Rückstand bestimmt:

$\text{LiCl}_{\text{gef.}}$: 41,0 mMol; $\text{LiCl}_{\text{ber.}}$: 42,3 mMol.

Unter Berücksichtigung der geringen Löslichkeit des LiCl in Diäthyläther ergibt sich aus der LiCl -Bestimmung die quantitative Hydrierung des Si_3Cl_8 durch den LiH -Anteil des LiAlH_4 ; 42 mMol AlH_3 entstanden demnach als Nebenprodukt.

Nach Abzug sämtlicher flüchtiger Produkte vom festen Reaktionsrückstand bei ZT befand sich nur noch Si_3H_8 im Äther. Von einer Isolierung des Si_3H_8 wurde

abgesehen, da eine Trennung von Diäthyläther und Si_3H_8 auf Grund ihrer ähnlichen Dampfdrucke nur unvollständig gelingen würde. Die genaue Menge ergibt sich aus der Differenz der eingesetzten mMol Si_3Cl_8 und der unter SiH_4 -Entwicklung zersetzten Menge.

Reaktionsprodukte: 0,29 mMol H_2 ,
0,18 mMol SiH_4 (3,5 Mol%),
5,11 mMol Si_3H_8 (96,5% der ber. Menge),
41,0 mMol LiCl (96,9% der ber. Menge).

Ergebnis: Si_3Cl_8 wird durch LiAlH_4 in Diäthyläther bei langsamer Erwärmung von -196°C auf ZT quantitativ nach der Gleichung
 $\text{Si}_3\text{Cl}_8 + 8 \text{LiAlH}_4 \longrightarrow 8 \text{LiCl} + 8 \text{AlH}_3 + \text{Si}_3\text{H}_8$ zu Si_3H_8 hydriert.

Die Tatsache, daß Si_3H_8 und AlH_3 nach der Hydrierungsreaktion bei ZT nebeneinander in Lösung vorliegen und Spaltung zu SiH_4 und 2 SiH_2 nur im Ausmaß von 3,4% eintritt, steht in Einklang mit den in Versuch 7 erhaltenen Ergebnissen.

Versuch 12: Umsetzung von Si_3Cl_8 mit LiAlH_4 bei Zimmertemperatur

Apparatur: 100 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter.

Einsatz: 4,45 mMol Si_3Cl_8 ,
21,0 mMol LiAlH_4 ,
20 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{Si}_3\text{Cl}_8 : \text{LiAlH}_4 = 1,0 : 4,7$.

Durchführung: In einer Glasampulle wurde das Si_3Cl_8 in das Reaktionsgefäß eingebracht und nach Zertrümmerung der Ampulle in getrockneter N_2 -Atmosphäre 5 ml Diäthyläther zupipettiert. Nachdem der Kolben unter Kühlung mit flüss. N_2 mit der HV-Apparatur verbunden war, wurde auf ZT aufgetaut und im Verlauf von 15 Min. 15 ml einer 1,40molaren LiAlH_4 -Lösung in Diäthyläther zugetropft. Es setzte sofort eine sehr heftige Reaktion unter Abscheidung von weißem LiCl ein, und der Druck stieg rasch an. Zur Vermeidung von Überdruck wurde zeitweise ein Teil der gasförmigen Produkte in eine auf -196°C gekühlte Falle abkondensiert. Nach beendetem Zutropfen der LiAlH_4 -Lösung erfolgte die Isolierung der leichtflüchtigen Reaktionsprodukte durch fraktionierte Kondensation über Kühlbäder von -140°C (Äther) und -196°C (SiH_4).

0,19 mMol H_2 (vermutlich aus HCl -Verunreinigung des Si_3Cl_8) und 3,20 mMol SiH_4 waren während der Reaktion entstanden.

Nach Abzug sämtlicher bei ZT flüchtigen Produkte wurde in dem Rückstand (bestehend aus einem nicht näher definierten Gemisch von Chloralan, LiCl und einem nichtflüchtigen Si-Wasserstoff) der Si-Gehalt bestimmt (vgl. S. 50).

6,7 mMol SiO_2 , entsprechend 6,7 mMol nichtflüchtiges Silan, wurden gefunden. Nach der Stoffbilanz waren 6,4 mMol Si zu erwarten.

Von einer Isolierung des Si_3H_8 wurde abgesehen. Die genaue Menge ergibt sich aus der Differenz der eingesetzten mMol Si_3Cl_8 und der unter SiH_4 -Entwicklung zersetzten Menge zu 1,25 mMol Si_3H_8 ($4,45 - 3,20 = 1,25$)

Reaktionsprodukte: 0,19 mMol H_2 ,
3,20 mMol SiH_4 ,
1,25 mMol Si_3H_8 (28,1% der ber. Menge).

Der Rest des Siliciums (6,4 mMol) liegt als nicht flüchtiges Silan vor, dem nach der Stoffbilanz die Bruttozusammensetzung SiH_2 zukommt.

Ergebnis: Si_3Cl_8 wird durch LiAlH_4 in Diäthyläther bei ZT nur in einer Ausbeute von 28,1% zu Si_3H_8 hydriert. 71,9% des Si_3Cl_8 werden gespalten, dabei entstehen SiH_4 und SiH_2 im Molverhältnis $\text{Si}_3\text{Cl}_8 : \text{SiH}_4 : \text{SiH}_2 = 1 : 1 : 2$.

IV. Umsetzung von Silanen und Chlorsilanen $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ (X = H oder Cl) mit Basen

Versuch 13: Umsetzung von Si_2H_6 mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

Apparatur: analog Versuch 2, Abb. 1.

Einsatz: 10,27 mMol Si_2H_6 (tensionsrein),
17,00 mMol $(\text{CH}_3)_3\text{N}$,
Molverhältnis $\text{Si}_2\text{H}_6 : (\text{CH}_3)_3\text{N} = 1,0 : 1,7$.

Durchführung: In den Abschmelzkolben wurde im HV unter Kühlung mit flüss. N_2 aus einem Meßvolumen Si_2H_6 und anschließend $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ einkondensiert, das Gefäß unter den entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen abgeschmolzen und auf ZT aufgetaut, wobei das Reaktionsgemisch verdampfte.

Nach einer Reaktionszeit von 100 Stdn. wurde der Kolben über ein Zerschlagventil an die HV-Apparatur angeschlossen und die Reaktionsprodukte in einer Kühlfalle (-196°C) ausgefroren. Das Gemisch hatte bei -130°C keinen Dampfdruck, so daß kein SiH_4 entstanden sein konnte, und über -100°C war es flüchtig. Die Messung der gesamten Gasmenge ergab 27,26 mMol; diese entsprechen der Ausgangsmenge von 27,27 mMol.

Ergebnis: Si_2H_6 reagiert nicht mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.

Versuch 14: Umsetzung von Si_2H_6 mit Pyridin

Apparatur: Die Reaktion wurde in einem Abschmelzkolben (analog Versuch 2, Abb. 1) von etwa 300 ml Inhalt durchgeführt.

Einsatz: 8,57 mMol Si_2H_6 ,
47,0 mMol Pyridin,
Molverhältnis Si_2H_6 : Pyridin = 1 : 5,5.

Durchführung: In den Abschmelzkolben wurde unter Kühlung mit flüss. N_2 aus einem Meßvolumen der HV-Apparatur Si_2H_6 und anschließend eine gewogene Menge Pyridin einkondensiert, der Kolben abgeschmolzen und auf ZT aufgetaut.

Zunächst ließ sich keine Reaktion beobachten; erst nach einigen Stunden schied sich ein weißer Festkörper im Pyridin ab, der mit zunehmender Reaktionsdauer zuerst hellgelb, dann teilweise rot gefärbt war. Nachdem das Reaktionsgemisch eine Woche bei ZT gestanden hatte, wurde der Kolben an die HV-Apparatur angeschlossen und die bei ZT flüchtigen Produkte in eine Kühlfalle (-196°C) abgezogen; dabei färbte sich der Reaktionsrückstand wieder hellgelb bis weiß. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte durch fraktionierte Kondensation über Bäder von -78°C (Abtrennung von Pyridin), -140°C (Gewinnung des unzersetzten Si_2H_6) und -196°C (Isolierung von SiH_4 und Bestimmung des Reaktionswasserstoffs).

Von den 47,0 mMol Pyridin ließen sich 46,3 mMol wiedergewinnen; 0,7 mMol verblieben im Reaktionsrückstand.

Reaktionsprodukte: 0,18 mMol H_2 ; diese sind vermutlich auf hydrolytische Zersetzung von SiH-Verbindungen durch geringe H_2O -Verunreinigung des Pyridins zurückzuführen.

10,10 mMol SiH_4 (58,9% des als Si_2H_6 eingesetzten Si).

Für den Reaktionsrückstand errechnet sich nach der Stoffbilanz eine Bruttozusammensetzung $\text{SiH}_{1,56}$ (41,1% des Si).

Ergebnis: Si_2H_6 wird durch Pyridin katalytisch zu SiH_4 und einem festen Siliciumwasserstoff der Bruttozusammensetzung $\text{SiH}_{1,56}$ zersetzt.

Versuch 15: Umsetzung von $(\text{SiH}_2)_n$ mit Pyridin

Apparatur: analog Versuch 2, Abb. 1.

Einsatz: 37,20 mMol $(\text{SiH}_2)_n$,
Pyridin im Überschuß (etwa 60 mMol).

Durchführung: $\text{Zu } (\text{SiH}_2)_n$, das als nichtflüchtiges Öl, verunreinigt durch LiAlH_4 , in der Umsetzung von Si_2H_6 mit LiAlH_4 nach Versuch 2 entstanden war, wurde im HV ein Überschuß Pyridin kondensiert und 15 Std. bei ZT stehen gelassen. Das viskose Öl verwandelte sich sehr rasch zu einem hellgelb gefärbten Festkörper, der teilweise später eine hellrote Farbe annahm. Nach Abzug des Pyridins bei ZT (keine quantitative Zurückgewinnung des Pyridins) blieb ein Teil der hellrot gefärbten Substanz erhalten; dies ist vermutlich auf Pyridin-anlagerung an das LiAlH_4 zurückzuführen.

1,24 mMol SiH_4 waren während der Reaktion entstanden.

Der feste gelb-weiß gefärbte Reaktionsrückstand hat demnach eine Bruttozusammensetzung von $\text{SiH}_{1,93}$.

Ergebnis: $(\text{SiH}_2)_n$ wird durch Pyridin langsam unter SiH_4 -Entwicklung zu H-ärmeren SiH-Verbindungen (in diesem Falle $\text{SiH}_{1,93}$) zersetzt.

Versuch 16: Umsetzung von Si_2H_6 mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ in Gegenwart von H_2O bei -78°C

Apparatur: Die Umsetzung wurde in einem 50 ml Kolben an der HV-Apparatur durchgeführt.

Einsatz: 10,27 mMol Si_2H_6 ,
17,00 mMol $(\text{CH}_3)_3\text{N}$,
5 ml H_2O dest.

Durchführung: In den Reaktionskolben wurden 5 ml H_2O einpipettiert, das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen und unter Kühlung mit flüss. N_2 aus dem Vorratsteil der Apparatur Si_2H_6 und $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ zukondensiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Kühlbades langsam auf -78°C aufgetaut.

Bei etwa -110°C bis -100°C ließ sich langsamer Druckanstieg am Manometer beobachten, der durch weitere Erwärmung auf -78°C zunahm. Zur Vermeidung von Überdruck wurden die über 600 Torr entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte durch eine mit flüss. N_2 gekühlte Vorlage abgezogen. Nach einer Reaktionszeit von 30 Min. bei -78°C blieb der Druck konstant.

Die hierbei entstandenen, flüchtigen Reaktionsprodukte waren:

11,44 mMol H_2 und 13,69 mMol SiH_4 .

Der Rückstand wurde langsam auf ZT aufgetaut; es setzte erneut Reaktion unter Gasen ein. Zur Vervollständigung der Gasentwicklung wurde noch 15 Min. auf $30-40^\circ\text{C}$ erwärmt.

Weitere 5,59 mMol H_2 waren hierbei entstanden; es wurde jedoch keine SiH_4 -Bildung mehr festgestellt.

Aus dem Reaktionsrückstand wurden 6,8 mMol SiO_2 isoliert, die durch Hydrolyse des bei der Reaktion entstandenen nichtflüchtigen Silans mit dem vorhandenen Wasser entstanden waren.

Reaktionsprodukte: 17,03 mMol H_2 ,
13,69 mMol SiH_4 (66,7% des Si),
6,80 mMol SiO_2 (33,2% des Si).

Die Menge des zurückerhaltenen $N(CH_3)_3$ wurde nicht ermittelt. Da alles Si als SiH_4 und SiO_2 erhalten wurde, war offensichtlich kein $N(CH_3)_3$ verbraucht worden.

Ergebnis: Si_2H_6 wird durch ein Gemisch von $(CH_3)_3N$ und H_2O bei $-78^\circ C$ unter Bildung von SiH_4 (Molverhältnis $Si_2H_6 : SiH_4 = 1 : 1,33$) zersetzt; der Rest des Siliciums fällt als nichtflüchtige Siliciumwasserstoff-Verbindung der Bruttozusammensetzung $(SiH)_n$ im Molverhältnis $Si_2H_6 : SiH = 1 : 0,66$ an. Durch alkalische Hydrolyse von SiH entsteht H_2 und SiO_2 im Molverhältnis $SiH : H_2 = 1 : 2,5$. Die Reaktionsgleichung lautet
$$3 Si_2H_6 + H_2O / (CH_3)_3N \rightarrow 4 SiH_4 + 2 SiO_2 + 5 H_2.$$

Versuch 17: Umsetzung von Si_2Cl_6 mit $(CH_3)_3N$ im Molverhältnis 2 : 1

Apparatur: Die Umsetzung wurde in einem 100 ml Kolben mit Hahnzwischenstück nach Abb. 3 an der HV-Apparatur durchgeführt.

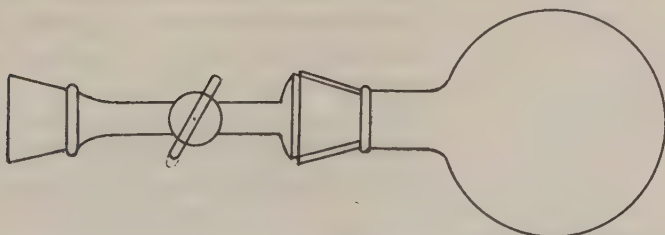


Abb. 3

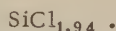
Einsatz: 20,00 mMol Si_2Cl_6 ,
9,96 mMol $(CH_3)_3N$,
Molverhältnis $Si_2Cl_6 : (CH_3)_3N = 2,0 : 1,0$.

Durchführung: In das Reaktionsgefäß wurde eine gewogene Menge Si_2Cl_6 und anschließend eine abgemessene Menge $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ aus der HV-Apparatur einkondensiert, der Kolben in ein -60° -Bad gestellt und dieses langsam auf ZT aufgetaut. Der Reaktionsablauf war folgender:

Zeit (Stdn)	Temperatur $^\circ\text{C}$	Beobachtungen
0	-60	---
0,5	-50	Bildung faserförmiger Kristalle an der Oberfläche des Reaktionsgemisches, vermutlich $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ²⁷).
1,0	-40	Reaktionsgemisch ist an verschiedenen Stellen schwach violett gefärbt.
1,25	-30	Violette Substanz vermehrt sich.
1,5	-12	Weitere Vertiefung der Violettfröbung.
1,75	-11	Flüssigkeit scheidet sich ab.
2,0	-10	Flüssigkeit vermehrt sich.
2,25	-9	Abscheidung farbloser Kristalle aus der Flüssigkeit
2,75	-4	Farblose Kristalle vermehren sich, Violettfröbung verschwindet allmählich.
3,0	-2	Kristalle vermehren sich ständig, Flüssigkeit verschwindet offenbar durch Absorption. Kristalle färben sich teilweise gelb.
5,0	20	Eine geringe Menge einer Flüssigkeit ist vorhanden; Gelbfärbung der Kristalle nimmt langsam zu.
60	20	Keine wesentlichen Veränderungen. Reaktionsgemisch besteht aus wenig farbloser Flüssigkeit neben viel gelb gefärbter Substanz.

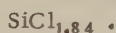
Die bei ZT flüchtigen Reaktionsprodukte wurden in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle abgezogen; die Hauptmenge war nach 45 Min. isoliert, aber noch nach 5 Stdn. bildete sich eine geringe Menge einer oberhalb -40°C flüchtigen Substanz nach. Sie bestand nach der Analyse und ihrer Flüchtigkeit aus einem Gemisch von SiCl_4 und unverändertem $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Bis zu diesem Zeitpunkt hatten sich gebildet:

20,58 mMol SiCl_4 (51,5% des als Si_2Cl_6 eingesetzten Si).
8,89 mMol $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ließen sich aus dem Reaktionsgemisch wiedergewinnen (88,9%). Aus der Stoffbilanz der Umsetzungsprodukte ergibt sich für den Reaktionsrückstand eine mittlere Zusammensetzung von:



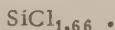
Nach weiteren 100 Std. Stehen der restlichen Reaktionsmischung bei ZT ließen sich isolieren:

0,94 mMol SiCl_4 (2,4% des eingesetzten Si). $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ wurde ebenfalls qualitativ festgestellt. Für den Reaktionsrückstand errechnet sich nun eine Zusammensetzung von:



Schließlich wurde der Reaktionsrückstand 5 Stdn. auf $70^\circ\text{--}80^\circ\text{C}$ erhitzt und die flüchtigen Produkte ständig abgezogen. Der Festkörper färbte sich dabei dunkelgelb bis braun.

1,35 mMol SiCl_4 (3,4% des einges. Si) waren noch entstanden. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ wurde ebenfalls qualitativ festgestellt. Die Bruttozusammensetzung des Reaktionsrückstandes errechnet sich jetzt zu:



Reaktionsprodukte: 22,87 mMol SiCl_4 (57,2% des eingesetzten Si),
Festkörper der Bruttozusammensetzung $\text{SiCl}_{1,66}$
(42,8% des eingesetzten Si).

Ergebnis: Si_2Cl_6 wird in Gegenwart von $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ bei niedriger Temperatur relativ schnell zu SiCl_4 und einem weißen festen Siliciumchlorid zersetzt, das mit dem noch verbliebenen $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ unter weiterer SiCl_4 -Abspaltung und Bildung Cl-ärmerer Siliciumchloride ($\text{SiCl}_{1,66}$) reagiert.

Versuch 18: Umsetzung von Si_2Cl_6 mit einer katalytischen Menge $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

Apparatur: analog Versuch 17, Abb. 3.

Einsatz: 11,74 mMol Si_2Cl_6 ,
0,20 mMol $(\text{CH}_3)_3\text{N}$,
Molverhältnis $\text{Si}_2\text{Cl}_6 : (\text{CH}_3)_3\text{N} = 58,7 : 1,0$.

Durchführung: In das Reaktionsgefäß wurde Si_2Cl_6 aus der HV-Apparatur einkondensiert, die Menge durch Differenzwägung bestimmt und $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ aus einem Meßgefäß der HV-Apparatur zukondensiert, anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf ZT aufgetaut.

Aus der farblosen Flüssigkeit (Si_2Cl_6) schieden sich langsam weiße Kristalle ab, wobei die Flüssigkeit verschwand. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stdn. enthielt der Kolben außer einer geringen Menge einer farblosen Flüssigkeit nur noch eine weiße, kristalline Substanz. Spurenweise Bildung gelb gefärbter Verbindungen ließ sich beobachten.

Zur möglichst quantitativen Abtrennung der flüchtigen Reaktionsprodukte vom kristallinen Festkörper wurde bei ZT 12 Stdn. in eine mit flüss. Luft gekühlten Falle abgezogen; der Hauptanteil war bereits nach 1 Std. isoliert.

Die anschließende Fraktionierung der flüchtigen Produkte über ein -50° -Bad (Abtrennung von nichtumgesetzten Si_2Cl_6) in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle (Isolierung von SiCl_4) erbrachte:

0,10 mMol Si_2Cl_6 (26,8 mg), die nicht reagiert hatten (demnach haben 11,64 mMol Si_2Cl_6 reagiert);

8,90 mMol SiCl_4 (1512 mg) waren durch Zersetzung des Si_2Cl_6 entstanden.

Der Rest des Si lag als kristallines, bei ZT nichtflüchtiges Siliciumchlorid vor. Die Analyse einer Probe des Produkts (vgl. Seite 77) ergab eine Zusammensetzung von 24,9 Gew.-% Si und 75,6 Gew.-% Cl⁻. Dies entspricht einem Atomverhältnis

$$\text{Si} : \text{Cl} = 1 : 2,40.$$

Reaktionsprodukte: 8,90 mMol SiCl_4 (38,2% der umgesetzten Menge Si), für das übrige feste Reaktionsprodukt errechnet sich nach der Stoffbilanz eine Bruttוזusammensetzung von $\text{SiCl}_{2,38}$ (61,8% des Si).

Außerdem entstand in Spuren ein gelb gefärbtes Reaktionsprodukt.

Ergebnis: Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der folgenden Versuche ergibt sich folgendes Reaktionsbild;

11,64 mMol Si_2Cl_6 werden durch Spuren Trimethylamin katalytisch zu 8,73 mMol SiCl_4 (37,5 Mol% des eingesetzten Si) und 14,55 mMol $\text{SiCl}_{2,4}$ (62,5 Mol% des einges. Si) gespalten.

0,17 mMol SiCl_4 (0,7 Mol% des einges. Si) sind durch geringfügige Weiterreaktion von $\text{SiCl}_{2,4}$ mit Trimethylamin entstanden unter Bildung gelb gefärbter Zersetzungsprodukte.

0,10 mMol Si_2Cl_6 blieben unzersetzt.

Aus dem Umsetzungsverhältnis $\text{Si}_2\text{Cl}_6 : \text{SiCl}_4 : \text{SiCl}_{2,4} = 4 : 3 : 5$ ergibt sich die Bruttogleichung $4 \text{ Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow 3 \text{ SiCl}_4 + 5 \text{ SiCl}_{2,4}$.

Versuch 19: Umsetzung von Si_2Cl_6 mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ im Molverhältnis 3 : 1 bei 100°C

Apparatur: Die Umsetzung wurde in einem Bombenrohr mit etwa 200 ml Inhalt durchgeführt.

Einsatz: 11,64 mMol Si_2Cl_6 ,
3,90 mMol $(\text{CH}_3)_3\text{N}$,
Molverhältnis $\text{Si}_2\text{Cl}_6 : (\text{CH}_3)_3\text{N} = 3,0 : 1,0$.

Durchführung: In das Bombenrohr, das an die HV-Apparatur angeschlossen war, wurden aus dem Vorratsteil der Apparatur $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ und Si_2Cl_6 einkondensiert, das Gefäß unter den entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen abgeschmolzen und auf ZT aufgetaut.

Bei etwa -30°C bis -40°C war teilweise Violettfärbung des festen Reaktionsgemisches zu beobachten. Bei weiterer Erwärmung setzte sich eine farblose Flüssigkeit ab, aus der sich rasch farblose Kristalle abschieden; die violette Substanz verschwand wieder. Mit zunehmender Reaktionszeit bildeten sich gelbe Reaktionsprodukte.

In einem Bombenrohrföfen wurde das Reaktionsgemisch schließlich 48 Stdn. lang auf 100°C erhitzt. Danach befanden sich im Reaktionsgefäß eine farblose Flüssigkeit und ein schokoladebrauner Festkörper.

Mit Hilfe eines Bombenrohröffners wurde das Reaktionsgefäß an der HV-Apparatur geöffnet, die flüchtigen Produkte bei ZT in eine Kühlfalle (-190°C) abgezogen und über -45°C (Isolierung höherer Chlorsilane) fraktioniert. Sämtliche flüssigen Reaktionsprodukte waren über -45°C flüchtig, so daß nur SiCl_4 als flüchtiges Produkt entstanden sein konnte (der Dampfdruck höherer Chlorsilane ist bei -45°C gleich 0).

Die Bestimmung von SiCl_4 erfolgte durch Titration des bei der Hydrolyse entstandenen Chlorids:

$\text{Cl}^- = 54,60 \text{ mMol}$, entsprechend $13,65 \text{ mMol SiCl}_4$ (58,6% des Si),
 $3,72 \text{ mMol } (\text{CH}_3)_3\text{N}$ (95,3%) ließen sich wiedergewinnen.
Der braune Reaktionsrückstand enthielt den Rest des Siliciums (41,4%).

Reaktionsprodukte: 13,65 mMol SiCl_4 (58,6% des als Si_2Cl_6 eingesetzten Si).

Nach der Stoffbilanz errechnet sich für den braunen Reaktionsrückstand (41,4% des einges. Si) eine Bruttozusammensetzung $\text{SiCl}_{1,58}$.

Ergebnis: Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der folgenden Versuche muß der Reaktionsablauf folgendermaßen gedeutet werden:

11,64 mMol Si_2Cl_6 werden bei ZT durch Trimethylamin katalytisch zu 8,73 mMol SiCl_4 und 14,55 mMol $\text{SiCl}_{2,4}$ nach der Bruttogleichung
 $4 \text{ Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow 3 \text{ SiCl}_4 + 5 \text{ SiCl}_{2,4}$ gespalten.

Durch weitere Zersetzung von $\text{SiCl}_{2,4}$ mit Trimethylamin entstehen 4,91 mMol SiCl_4 und ein braunes Siliciumchlorid der Bruttozusammensetzung $\text{SiCl}_{1,58}$.

Versuch 20 Umsetzung von Si_3Cl_8 mit einer katalytischen Menge $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

Apparatur: analog Versuch 17, Abb. 3.

Einsatz: 12,76 mMol Si_3Cl_8 ,
0,40 mMol $(\text{CH}_3)_3\text{N}$,
Molverhältnis $\text{Si}_3\text{Cl}_8 : (\text{CH}_3)_3\text{N} = 1,0 : 31,9$.

Durchführung: In das Reaktionsgefäß wurde das Si_3Cl_8 einpipettiert und das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen. Zur Entfernung der HCl-Verunreinigung, die durch geringe Hydrolyse bei der kurzen Hantierung mit Si_3Cl_8 an der Luft entstanden war, wurde das auf 10^{-4} Torr unter Kühlung mit flüss. Luft evakuierte Reaktionsgefäß auf 0°C aufgetaut und etwa 10 Min. abfraktioniert (Si_3Cl_8 besitzt bei 0°C praktisch keinen Dampfdruck). Anschließend wurde das Trimethylamin aus einem Vorratsgefäß der HV-Apparatur zukondensiert und das Reaktionsgemisch auf ZT aufgetaut.

Bei etwa 0°C schied sich aus dem flüssigen Si_3Cl_8 langsam eine weiße, kristalline Substanz aus. Bei weiterer Erwärmung auf ZT verschwand die Flüssigkeit immer mehr und nach 45 Min. war im Reaktionskolben nur noch ein weißes, kristallines Produkt vorhanden, das von einer geringen Menge einer gelben Substanz durchsetzt war. Die Reaktionszeit betrug 3 Stdn.

Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden anschließend bei ZT in eine mit flüss. Luft gekühlte Falle einkondensiert; der Hauptanteil (etwa 90%) war nach etwa 30 Min. isoliert, der Rest ließ sich etwas schwerer verflüchtigen. Zur möglichst quantitativen Abtrennung der kondensierbaren Stoffe wurde 20 Stdn. abgezogen (es war dabei zu erwarten, daß auch nichtumgesetztes Si_3Cl_8 , das bei ZT einen Dampfdruck von rund 0,1 Torr besitzt, abdestilliert). Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte durch fraktionierte Kondensation über ein -45°C -Bad in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle. Das hierbei flüchtige SiCl_4 wurde durch Cl^- -Titration nach Hydrolyse bestimmt; 6,64 mMol waren flüchtig. Außerdem wurden 0,08 mMol unzersetztes Si_3Cl_8 gewonnen.

Der Rest des als Si_3Cl_8 eingesetzten Si lag als kristallines, bei ZT nicht-flüchtiges Siliciumchlorid vor. Die Analyse einer Probe des Produkts (vgl. Seite 79) ergab eine Zusammensetzung von 24,9 Gew.-% Si und 75,0% Cl^- . Dies entspricht einem Atomverhältnis:

$$\text{Si} : \text{Cl} = 1 : 2,38.$$

Reaktionsprodukte: 6,64 mMol SiCl_4 (17,5% Si des umgesetzten Si_3Cl_8). Nach der Stoffbilanz errechnet sich für den Reaktionsrückstand eine Bruttozusammensetzung von $\text{SiCl}_{2,39}$.

Ergebnis: 12,68 mMol Si_3Cl_8 werden durch Trimethylamin katalytisch zu 6,34 mMol SiCl_4 (16,7% des Si) und 31,70 mMol $\text{SiCl}_{2,4}$ (83,3% des Si) zersetzt. Aus dem Umsetzungsverhältnis $\text{Si}_3\text{Cl}_8 : \text{SiCl}_4 : \text{SiCl}_{2,4} = 2 : 1 : 5$ ergibt sich die Bruttogleichung $2 \text{Si}_3\text{Cl}_8 \rightarrow \text{SiCl}_4 + 5 \text{SiCl}_{2,4}$.

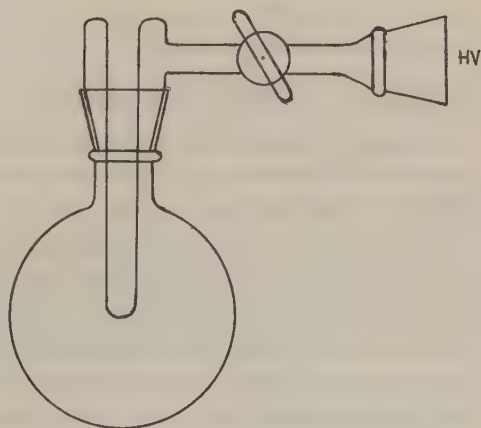
0,08 mMol Si_3Cl_8 waren unzersetzt.

0,30 mMol SiCl_4 (0,8% des Si) sind durch weitere Zersetzung von $\text{SiCl}_{2,4}$ durch Trimethylamin unter Bildung gelber Zersetzungsprodukte entstanden.

V. Zur Kenntnis eines kristallinen Dodecachlor-pentasilans $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$

Versuch 21: Darstellung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ aus Si_2Cl_6 mit Spuren $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

Apparatur: Die Darstellung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ erfolgte in einem 250 ml Kolben mit Kühlfinger nach Abb. 4 an der HV-Apparatur.



Einsatz: 20,69 mMol Si_2Cl_6 ,
0,13 mMol $(\text{CH}_3)_3\text{N}$,
Molverhältnis $\text{Si}_2\text{Cl}_6 : (\text{CH}_3)_3\text{N} = 159 : 1$.

Abb. 4

Durchführung: In das Reaktionsgefäß wurde unter Kühlung mit flüss. Luft Si_2Cl_6 aus der HV-Apparatur eingefroren, das $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ aus einem Vorratsgefäß zukondensiert und das Reaktionsgemisch auf ZT aufgetaut.

Das Si_2Cl_6 schmolz bei etwa -20°C zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, aus der nach 10 bis 15 Min. langsam die Abscheidung einer weißen, kristallinen Substanz begann. Nach 4 Stdn. wurde der Versuch beendet; der Kolben enthielt

außer einer geringen Menge einer farblosen Flüssigkeit weiße Kristalle.

Aus dem auf -30°C gekühlten Reaktionsgefäß wurde eine flüchtige Substanz abgezogen, die sich auf Grund ihres Dampfdruckes als SiCl_4 erwies. Die quantitative Bestimmung erfolgte durch Titration des nach alkalischer Hydrolyse gebildeten Cl^- ; 10, 10 mMol SiCl_4 waren bei -30°C flüchtig.

Es wurde weiter auf ZT aufgetaut und zur möglichst vollständigen Abtrennung die flüchtigen Produkte vom festen Reaktionsrückstand 12 Stdn. in eine mit flüss. Luft gekühlten Falle abgezogen und anschließend über ein -45°C Bad in eine mit flüss. Luft gekühlte Vorlage fraktioniert. 5, 55 mMol SiCl_4 waren dabei flüchtig; 0, 08 mMol Si_2Cl_6 (21, 5 mg) blieben zurück (Tension: gef. 25°C , 5 Torr; theor. $27, 4^{\circ}\text{C}$, 5 Torr).

Der kristalline Reaktionsrückstand wies spurenweise Gelbfärbung, vor allem an der Kolbenwand auf.

Reaktionsprodukte: 15, 65 mMol SiCl_4 (aus 20, 61 mMol Si_2Cl_6 gebildet, entsprechen 38, 1% des einges. Si).

Das kristalline Chlorsilan im Rückstand hat nach der Stoffbilanz eine Bruttozusammensetzung von $\text{SiCl}_{2,39}$.

Reinigung des kristallinen Chlorsilans:

Es zeigte sich, daß das feste Reaktionsprodukt im HV bereits bei Temperaturen um 50°C sublimiert; es war daher eine einfache Reinigung des Rohprodukts durch Sublimation möglich.

Zu diesem Zwecke wurde das Reaktionsgefäß (Abb. 4), in dem sich das kristalline Produkt befand, langsam auf 50°C erhitzt und gleichzeitig der Kühlfinger des Umsetzungsgefäßes mit fester Kohlensäure beschickt. Am Kühlfinger setzt sich hierauf langsam die kristalline Substanz an. Der Vorgang ließ sich durch weiteres Erhitzen auf 80°C bis 90°C beschleunigen. Dabei sublimierten die Kristalle büschelförmig an. Während der Sublimation wurde eine gleichmäßige, allerdings nur sehr schwache, SiCl_4 -Entwicklung beobachtet; das SiCl_4 wurde in einer mit flüss. Luft gekühlten Falle aufgefangen.

Nach etwa 5 Stdn. war die Sublimation beendet; am Kühlfinger befand sich das kristalline Chlorsilan, im Reaktionskolben blieb eine geringe Menge (rund 100 mg) eines gelb bis braun gefärbten Festkörpers zurück, der durch Zersetzung des kristallinen Produkts mit Spuren $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ unter SiCl_4 -Bildung entstanden war (vgl. Versuch 24).

0, 20 mMol SiCl_4 wurden während der Sublimation entwickelt.

Rund 96% des bei ZT nichtflüchtigen Reaktionsprodukts ließen sich als einheitliche, kristalline Substanz sublimieren.

Analyse: Zur Analyse wurde das Sublimationsprodukt unter N_2 in dünnwandige Substanzröhrchen abgefüllt und zugeschmolzen; Die Einwaage ergab sich aus der Differenzwägung.

Bestimmung von Si: Die Bestimmung von Si erfolgte auf 2 verschiedene Arten:

1) Auf nassem Wege, durch Abrauchen der hydrolysierten Substanz mit Salzsäure und Wägung des gebildeten SiO_2 .

Zu diesem Zwecke wurde das Substanzröhrchen unter NaOH geöffnet; dabei setzte heftige H_2 -Entwicklung ein. Nach mehrmaligem Abrauchen mit Salzsäure wurde das SiO_2 abfiltriert und nach Glühen durch Differenzwägung bestimmt:

Einwaage	mg SiO_2 gef.	mg Si	mMol Si	Gew. % Si gef.	Gew. % Si ber. für $SiCl_{2,4}$
838,5 mg	448,6	209,6	7,47	25,0	24,8

2) Die für Sn-Verbindungen ausgearbeitete Methode von KOTSCHESCHKOW²⁸⁾ wurde auf das Si übertragen:

Ein Quarzrohr mit einer Länge von etwa 15 cm und einer lichten Weite von 2,5 cm, das an einem Ende abgeschmolzen war, wurde 15 Min. lang in der Gebläseflamme auf Rotglut erhitzt und nach Abkühlung im Exikator gewogen. Anschließend wurde die Substanz in das Rohr eingefüllt, 15 Tropfen eines Gemisches aus rauchender H_2SO_4 und rauchender HNO_3 zugegeben und das Rohr in schräger Haltung leicht erwärmt. In kurzer Zeit trat Reaktion unter Bildung brauner Dämpfe ein, die Umsetzung wurde kurze Zeit sehr heftig und flaute dann sehr schnell ab. Es wurde weiter erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr entwickelten. Das Rohr wurde schließlich wieder in der Gebläseflamme bis Rotglut erhitzt und das Si als SiO_2 durch Differenzwägung bestimmt:

Einwaage	mg SiO_2 gef	mg Si	mMol Si	Gew. % Si gef.	Gew. % Si ber. für $SiCl_{2,4}$
291,0 mg	155,0	72,4	2,58	24,9	24,8

Bestimmung von Cl^- nach VOLHARD: Die Bestimmung erfolgte nach alkalischer Hydrolyse der Substanz:

1) Einwaage	mg	mg Cl^-	mMol Cl^-	Gew. % Cl^- gef.	ber. für $SiCl_{2,4}$
	860,0	646,8	18,24	75,2	75,2
2)	582,0	440,0	12,41	75,6	75,2

Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Lösungsmittel Benzol ($k_{\text{kryos.}} = 5,1^{\circ}\text{C}/\text{Mol}$).

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde unter getrocknetem N_2 durchgeführt.

	Einwaage mg Subst.	Einwaage g Benzol	$\Delta t^{\circ}\text{C}$	M gef.
1)	437,2	26,37	0,155	546
2)	219,9	21,98	0,097	526

Daraus ergibt sich für das kristalline Reaktionsprodukt der Bruttozusammensetzung $\text{SiCl}_{2,4}$ die Formel $\text{Si}_5\text{Cl}_{1,2}$ ($M_{\text{ber.}} = 565,8$).

Ergebnis: 20,61 mmol Si_2Cl_6 werden durch Spuren $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ gespalten in 15,46 mmol SiCl_4 (37,5% des einges. Si) und 5,15 mmol $\text{Si}_5\text{Cl}_{1,2}$ (62,5% des Si) nach der Gleichung $4 \text{ Si}_2\text{Cl}_6 \rightarrow 3 \text{ SiCl}_4 + \text{Si}_5\text{Cl}_{1,2}$.

Durch weitere Zersetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{1,2}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ sind während der Umsetzung 0,19 mmol SiCl_4 und während der Sublimation 0,20 mmol SiCl_4 unter Bildung eines festen, gelb bis braun gefärbten Chlorsilans entstanden (rund 100 mg).

Die Ausbeute an $\text{Si}_5\text{Cl}_{1,2}$ betrug etwa 95%.

Versuch 22: Darstellung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{1,2}$ aus Si_3Cl_8 mit Spuren $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

Apparatur: analog Versuch 21.

Einsatz: 15,25 mmol Si_3Cl_8 ,
0,22 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{N}$,
Molverhältnis $\text{Si}_3\text{Cl}_8 : (\text{CH}_3)_3\text{N} = 69,3 : 1,0$.

Durchführung: In den Reaktionskolben wurde das Si_3Cl_8 in einer Ampulle eingebracht, unter getrocknetem N_2 geöffnet und das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen. Aus einem Meßgefäß der Apparatur wurde das $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ zukondensiert und das Reaktionsgemisch auf ZT aufgetaut.

Das Si_3Cl_8 schmolz langsam zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der sich nach etwa 10 Min. allmählich ein weißes, kristallines Produkt abschied; die Flüssigkeit war nach einer Std. verschwunden. Die Umsetzungsdauer betrug 3 Stdn. Im Kolben befand sich nur noch eine weiße kristalline Substanz, die teilweise, vor allem an der Kolbenwand, von einem gelben Festkörper durchsetzt war.

Die bei ZT flüchtigen Reaktionsprodukte wurden im Verlauf von 15 Stdn. in eine mit flüss. Luft gekühlte Falle abgezogen - der größte Teil (etwa 90%)

der flüchtigen Substanz war bereits nach 30 Min. isoliert - und anschließend über ein -40° -Bad in eine mit flüss. Luft gekühlten Falle fraktioniert. Das bei ZT flüchtige Produkt erwies sich, auf Grund seiner Flüchtigkeit über -40°C als SiCl_4 . Die quantitative Bestimmung durch Titration des bei alkalischer Hydrolyse gebildeten Cl^- ergab 32,20 mmol Cl^- entsprechend 8,05 mmol SiCl_4 .

Außerdem wurden Spuren einer schwerflüchtigen Flüssigkeit, vermutlich nicht umgesetztes Si_3Cl_8 , beobachtet.

Im Reaktionsgefäß befand sich das bei ZT nichtflüchtige, weiße, kristalline Reaktionsprodukt.

Reaktionsprodukte: 8,05 mmol (17,6% des einges. Si).

Der Reaktionsrückstand besitzt nach der Stoffbilanz eine Bruttozusammensetzung von $\text{SiCl}_{2,38}$ (82,4% des einges. Si).

Reinigung des kristallinen Chlorsilans:

Das Reaktionsprodukt sublimierte im HV bereits bei 50°C und war daher leicht durch Sublimation zu reinigen.

Die Sublimation erfolgte in der gleichen Weise wie in Versuch 21 (siehe S. 76).

Während der Sublimation entstanden ständig Spuren von SiCl_4 , die in einer vorgeschalteten, mit flüss. Luft gekühlten Falle ausgefroren wurden. 0,62 mmol SiCl_4 waren dabei entstanden.

Nach 4 Stdn. war die Reinigungsoperation beendet. Am Kühlfinger haftete das weiße, kristalline Chlorsilan; im Reaktionskolben blieben gelb bis braun gefärbte Produkte (rund 600 mg), die durch Zersetzung des kristallinen Chlorsilans unter SiCl_4 -Bildung entstanden waren (vgl. Versuch 24).

Rund 90% des bei ZT nichtflüchtigen Reaktionsprodukts ließen sich als einheitliche, kristalline Verbindung sublimieren.

Analyse: Zur Analyse wurde die Substanz unter getrocknetem N_2 in dünnwandige Substanzröhrchen abgefüllt.

Bestimmung von Si:

1) Auf naßem Wege, 2) nach KOTSCHESCHKOW (vgl. Seite 77).

	Einwaage mg	mg SiO_2	mg Si	mmol Si	Gew.% Si gef.	Gew.% ber. $\text{SiCl}_{2,4}$
1)	642,7	339,8	158,7	5,66	24,7	24,8
2)	284,7	151,7	70,9	2,53	24,9	24,8

Bestimmung von Cl^- : Cl^- wurde nach alkalischer Hydrolyse der Substanz nach VOLHARD titriert.

	Einwaage mg	mg Cl^-	mMol Cl^-	Gew.% Cl^- gef.	Gew.% Cl^- ber. $\text{SiCl}_{2,4}$
1)	885,0	663,8	18,7	75,0	75,2
2)	624,5	470,2	13,3	75,3	75,2

Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN:

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde unter getrocknetem N_2 durchgeführt.
Lösungsmittel: Benzol ($k_{\text{kryos.}} = 5,1^\circ\text{C}/\text{Mol}$).

Einwaage Substanz	Einwaage Benzol	$\Delta t^\circ\text{C}$	M
298,8 mg	25,76 g	0,109	541

Für das kristalline Chlorsilan der Bruttozusammensetzung $\text{SiCl}_{2,4}$ errechnet sich daraus die Formel $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ ($M_{\text{ber.}} = 565,8$).

Das aus Si_3Cl_8 und Spuren $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ gewonnene feste Chlorsilan erwies sich als identisch mit dem aus Si_2Cl_6 und Spuren $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ erhaltenen Produkt.

Ergebnis: 15,25 mMol Si_3Cl_8 werden durch Spuren $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ zu 7,62 mMol SiCl_4 (16,7% des eingesetzten Si) und 7,62 mMol $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (83,3% des einges. Si) nach der Reaktionsgleichung $2 \text{Si}_3\text{Cl}_8 \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ gespalten.

0,43 mMol SiCl_4 sind durch Zersetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ während der Darstellung und 0,62 mMol SiCl_4 während der Sublimation unter Bildung gelb bis braun gefärbter Festkörper entstanden.

Die Ausbeute an $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ betrug rund 90%.

Versuch 23: Alkalische Hydrolyse von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$

Apparatur: Die Hydrolyse erfolgte in einem 100 ml Kolben mit Tropftrichter an der HV-Apparatur.

Einsatz: a) 1,48 mMol $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$; b) 1,56 mMol $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$,
5 g KOH,
20 ml H_2O

Durchführung: Das durch Sublimation im HV gereinigte und unter N_2 -Atmosphäre in eine Ampulle abgefüllte Si_5Cl_{12} wurde in den Kolben gebracht, die Ampulle mit einem Glasstab unter N_2 zertrümmert und das Reaktionsgefäß an die HV-Apparatur angeschlossen. Das Zutropfen der KOH-Lösung erfolgte unter Kühlung mit flüss. Luft, um ein Verspritzen der Substanz durch eine zu heftige Reaktion zu vermeiden; anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf ZT aufgetaut.

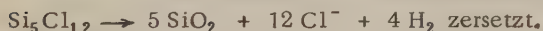
Die Zersetzung des Si_5Cl_{12} erfolgte unter sehr lebhafter H_2 -Entwicklung, wobei die Substanz in Lösung ging. Nach etwa 20 Min. schien die Reaktion beendet zu sein; es erwies sich jedoch für die quantitative Zersetzung notwendig, das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit auf 30° - $50^{\circ}C$ zu erwärmen. Anschließend wurde der über flüss. Luft flüchtige H_2 abgetöplert und gasvolumetrisch bestimmt.

Reaktionsprodukte: Wasserstoff:

a) 5,89 mMol = 132,0 ml, b) 6,23 mMol = 139,6 ml.

Außerdem entstanden die zu erwartenden Mengen KCl und SiO_2 .

Ergebnis: Si_5Cl_{12} wird durch alkalische Hydrolyse unter H_2 -Entwicklung im Molverhältnis 1 : 4 nach der Reaktionsgleichung



Versuch 24: Umsetzung von Si_5Cl_{12} mit $(CH_3)_3N$

Apparatur: Die Umsetzung erfolgte in einem 50 ml Kolben an der HV-Apparatur.

Einsatz: 0,82 mMol Si_5Cl_{12} (466,8 mg), (gereinigt),
0,20 mMol $(CH_3)_3N$,
Molverhältnis $Si_5Cl_{12} : (CH_3)_3N = 4,1 : 1,0$.

Durchführung: Eine Ampulle mit Si_5Cl_{12} wurde im Reaktionskolben unter N_2 zertrümmert, das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen, unter Kühlung mit flüss. Luft das $(CH_3)_3N$ zukondensiert und das Reaktionsgemisch auf ZT aufgetaut.

Das weiße Si_5Cl_{12} war innerhalb weniger Minuten gelb gefärbt und der Manometerdruck stieg an. Mit zunehmender Reaktionszeit vertiefte sich die Farbe nach dunkelgelb bis orange unter langsamer, gleichmäßiger Entwicklung eines flüchtigen Reaktionsprodukts. Nach 15 Stdn. wurden die bei ZT flüchtigen Reaktionsprodukte abgezogen und quantitativ über $-40^{\circ}C$ fraktioniert. Außer dem bei $-40^{\circ}C$ flüchtigen $SiCl_4$ war keine kondensierbare Substanz entstanden. Die $SiCl_4$ -Bestimmung durch Titration des Cl^- nach alkalischer Hydrolyse ergab 1,44 mMol Cl^- , entsprechend 0,36 mMol $SiCl_4$. Im Kondensationsprodukt wurde $(CH_3)_3N$ qualitativ nachgewiesen.

Der gelb bis orange gefärbte Reaktionsrückstand zersetzte sich langsam weiter unter SiCl_4 -Abspaltung. Nach 50 Std. waren weitere 0,09 mMol SiCl_4 entstanden; $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ließ sich ebenfalls qualitativ nachweisen.

Schließlich wurde das feste Chlorsilan eine Std. lang auf 50°C erwärmt; dabei entstanden unter Braunfärbung des Produkts noch 0,07 mMol SiCl_4 .

Reaktionsprodukte: 0,52 mMol SiCl_4 ;

das braune Chlorsilan im Rückstand besitzt nach der Stoffbilanz eine Bruttozusammensetzung von $\text{SiCl}_{2,17}$.

Ergebnis: $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ wird durch $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ langsam katalytisch unter SiCl_4 -Abspaltung zu gelb bis braun gefärbten niederen Chlorsilanen zersetzt.

Versuch 25: Thermische Zersetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$

Apparatur: Die Zersetzung wurde in einem unter HV abgeschmolzenem Glasröhrchen vorgenommen.

Einsatz: 0,42 mMol $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (180 mg).

Durchführung: In das Glasröhrchen wurde das durch Sublimation im HV gereinigte $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ unter N_2 -Atmosphäre eingefüllt, das Gefäß an die HV-Apparatur angeschlossen und bei 10^{-4} Torr abgeschmolzen. Anschließend wurde die Substanz in einem Aluminiumblock erhitzt.

Bei 230°C bildeten sich aus der weißen pulverförmigen Substanz klare, durchsichtige Kristalle, ohne zu schmelzen; eine schwache Gelbfärbung trat bei 250°C auf. Bei 306°C begann das $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ zu schmelzen; außer einer Spur eines gelben Festkörpers schmolz die Substanz vollständig bei dieser Temperatur. Die Schmelze war klar und schwach gelb gefärbt und erstarrte nach Abkühlung sofort wieder zu farblosen Kristallen.

Bei nochmaligem Erhitzen der Substanz schmolz sie bereits bei 280°C . Nach einstündiger Behandlung bei 310°C erstarrte nach Abkühlung der Schmelze nur noch ein geringer Teil zu Kristallen; der Rest lag als viskoses, schwach gelb gefärbtes Öl vor.

Das Gefäß wurde unter HV aufgebrochen, die bei ZT flüchtigen Reaktionsprodukte abgezogen und durch fraktionierte Kondensation getrennt.

SiCl_4 ließ sich nur in geringen Spuren nachweisen.

0,06 mMol (16,3 mg) Si_2Cl_6 und eine Spur einer schwerer flüchtigen Flüssigkeit, vermutlich Si_3Cl_8 , wurden isoliert. Die übrige Flüssigkeit war bei ZT nichtflüchtig.

Ergebnis: $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ schmilzt bei 306°C unter langsamer Zersetzung.
Bei 310°C zersetzt sich die Substanz rasch unter Bildung einer öligen Flüssigkeit, die außer Spuren SiCl_4 und Si_2Cl_6 in der Hauptsache höhere kettenförmige Chlorsilane, vermutlich der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$, enthält, die bei ZT nichtflüchtig sind.

Versuch 26: Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit Cl_2

Apparatur: Die Umsetzung wurde in einem Bombenrohr mit ca. 200 ml Inhalt nach Abb. 5 durchgeführt.

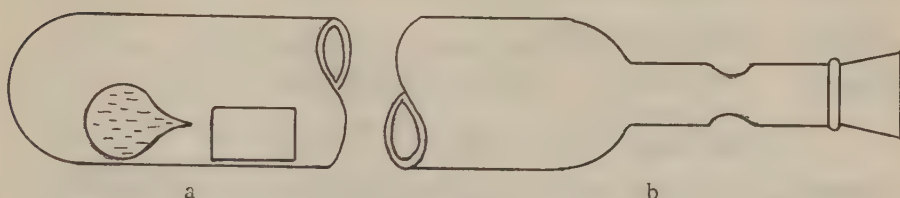


Abb. 5

Einsatz: 0,84 mMol $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (476,2 mg) (gereinigt),
etwa 40 mMol Cl_2 .

Durchführung: In ein einfach zugeschmolzenes Bombenrohr (a) wurde eine Glasampulle mit $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ und ein kurzes Stück Glasrohr eingebracht, das Glasteil (b) mit NS 14,5 Hülse und Abschmelzkapillare angeschmolzen und die Ampulle, nach sorgfältiger Trocknung des Reaktionsgefäßes, unter N_2 durch Schütteln mit Hilfe des Glasstückes zertrümmert. An der HV-Apparatur wurde Cl_2 , das durch fraktionierte Kondensation gereinigt war, in das Bombenrohr unter Kühlung mit flüss. Luft einkondensiert, das Gefäß abgeschmolzen und auf ZT aufgetaut.

Das Bombenrohr, in dem bei ZT ein Druck von etwa 5 Atmosphären herrschte, wurde in einem Bombenrohrföfen stufenweise um je 50°C erhitzt; es zeigte sich bis 150°C keine Veränderung der Substanz. Erst bei 200°C ließ sich eine Reaktion unter Flüssigkeitsbildung beobachten. Nach 100stündigem Erhitzen bei 200°C wurde das Bombenrohr an der HV-Apparatur aufgebrochen, die bei ZT flüchtigen Reaktionsprodukte abgezogen und durch fraktionierte Kondensation über Kühlbäder von -190°C (Isolierung von nichtumgesetzten Cl_2 ,) - 100°C (Abtrennung von SiCl_4) und -45°C (Isolierung von Si_2Cl_6) gereinigt.

311,0 mg SiCl_4 (1,83 mMol) und 15,0 mg Si_2Cl_6 (0,06 mMol) waren entstanden.

Als Reaktionsrückstand hinterblieb ein weißer Festkörper, der bei etwa 70°C sublimierte und demnach aus unverändertem $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ bestand.

Reaktionsprodukte: 1,83 mMol SiCl_4 (311,0 mg), (43,6 Mol% des einges. Si),
0,06 mMol Si_2Cl_6 (15,0 mg), (2,8 Mol% des einges. Si).

Ergebnis: 0,39 mMol $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (46,4% der eingesetzten Menge) reagieren mit Cl_2 (200°C und 100 Stdn.) zu einer Flüssigkeit (326 mg), die zu 95,4% aus SiCl_4 (1,83 mMol) und 4,6% aus Si_2Cl_6 (0,06 mMol) besteht.

0,45 mMol $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (53,6% der einges. Menge) blieben unzersetzt.

Versuch 27: Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit HCl bei 70°C

Apparatur: analog Versuch 26.

Einsatz: 1,08 mMol (611,0 mg) $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (gereinigt),
10,54 mMol HCl,
Molverhältnis $\text{Si}_5\text{Cl}_{12} : \text{HCl} = 1,0 : 9,8$.

Durchführung: In das mit $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ beschickte Bombenrohr (vgl. dazu Durchführung Versuch 26) wurde an der HV-Apparatur unter Kühlung mit flüss. Luft HCl aus einem Vorratsgefäß einkondensiert, das Reaktionsgefäß abgeschmolzen und auf ZT erwärmt.

Nach 15stündigem Stehen bei ZT war die Bildung einer geringen Menge Flüssigkeit zu beobachten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde auf 50°C erwärmt; dabei reagierten etwa 80% des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ zu einer farblosen Flüssigkeit. Nach weiterer Erwärmung auf 70°C war innerhalb 30 Min. der Festkörper quantitativ zu einer Flüssigkeit zersetzt.

Die Isolierung der bei ZT flüchtigen Reaktionsprodukte erfolgte durch fraktionierte Kondensation in der HV-Apparatur. Als nichtflüchtiger Rückstand hinterblieben rund 17 mg eines Festkörpers, vermutlich ein Zersetzungsprodukt des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$.

Demnach kamen von 611,0 mg Ausgangssubstanz nur 594 mg (1,05 mMol) $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ zur Reaktion.

0,38 mMol H_2 wurden getöplert, die während der Reaktion entstanden waren.

Die Isolierung von nicht umgesetztem HCl erfolgte durch Fraktionierung über ein -130°C-Bad in eine mit flüss. Luft gekühlte Falle. 6,03 mMol HCl ließen sich wiedergewinnen; es wurden demnach 4,51 mMol HCl verbraucht.

Die übrigen Reaktionsprodukte wurden zur Abtrennung der leichtflüchtigen Chlorsilane von schwerflüchtigen über ein -50°C-Bad in eine Kühlfalle von 190°C fraktioniert. 745,0 mg einer leichtflüchtigen Flüssigkeit fielen dabei an.

Die Tensionsmessung bei -78°C ergab 1,0-1,5 Torr; demnach kann das Vorliegen von H_3SiCl und H_2SiCl_2 ausgeschlossen werden (H_3SiCl p -78°C : ~ 50 Torr; H_2SiCl_2 p -78°C : ~ 5 Torr; HSiCl_3 p -78°C : $\sim 1,5$ Torr; SiCl_4 p -78°C : 0 Torr).

Zur Bestimmung von HSiCl_3 neben SiCl_4 wurde das Flüssigkeitsgemisch in der HV-Apparatur hydrolysiert und der durch Zersetzung von HSiCl_3 gebildete H_2 (vgl. Seite 50) quantitativ bestimmt.

3,79 mmol H_2 waren entstanden; diese entsprechen 3,79 mmol HSiCl_3 (513,2 mg) im Flüssigkeitsgemisch.

Die SiCl_4 -Menge ergibt sich aus der Gewichts Differenz zu 1,36 mmol (231,8 mg).

Eine über -50°C nichtflüchtige Substanz erwies sich auf Grund des Schmelzpunktes von -2°C als Si_2Cl_6 (Fp: $1,2^{\circ}\text{C}$).

0,09 mmol (25,0 mg) waren entstanden.

Reaktionsprodukte: H_2 : 0,38 mmol,

HSiCl_3 : 3,79 mmol (513,2 mg = 66,7%),

SiCl_4 : 1,36 mmol (231,8 mg = 30,1%),

Si_2Cl_6 : 0,09 mmol (25,0 mg = 3,2%).

Ergebnis: $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ reagiert mit HCl bei 50° bis 70°C unter Bildung von 96,8% HSiCl_3 und SiCl_4 , sowie 3,2% Si_2Cl_6 ; außerdem entstehen geringe Mengen H_2 .

Im einzelnen verläuft die Reaktion wie folgt:

Von 611,0 mg Ausgangssubstanz wurden 594,0 mg (1,05 mmol) $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ umgesetzt.

0,96 mmol $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ werden durch 3,84 mmol HCl zu 0,96 mmol SiCl_4 und 3,84 mmol HSiCl_3 nach der Reaktionsgleichung $\text{Si}_5\text{Cl}_{12} + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{SiCl}_4 + 4 \text{HSiCl}_3$ umgesetzt.

0,09 mmol $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ reagieren mit 0,27 mmol HCl zu 0,27 mmol HSiCl_3 und 0,09 mmol Si_2Cl_6 nach $\text{Si}_5\text{Cl}_{12} + 3 \text{HCl} \rightarrow \text{Si}_2\text{Cl}_6 + 3 \text{HSiCl}_3$.

0,38 mmol HSiCl_3 (9,1 Mol%) und 0,38 mmol HCl reagieren unter Bildung von 0,38 mmol SiCl_4 und 0,38 mmol H_2 nach der Reaktionsgleichung $\text{HSiCl}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{H}_2$.

Versuch 28: Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit HCl bei 150°C

Apparatur: analog Versuch 26.

Einsatz: 1,38 mmol $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (782,5 mg),

14,78 mmol HCl ,

Molverhältnis $\text{Si}_5\text{Cl}_{12} : \text{HCl} = 1,0 : 10,5$.

Durchführung: Die Durchführung des Versuches erfolgte zunächst analog Versuch 27. Das auf ZT aufgetaute Reaktionsgemisch wurde in einem Bombenofen 2 Stdn. lang auf 150°C erhitzt, das Bombenrohr an der HV-Apparatur geöffnet und die bei ZT flüchtigen Reaktionsprodukte fraktioniert kondensiert, bzw. der H₂ getöplert. Mit Ausnahme von rund 10 mg eines Festkörpers (vermutlich Hydrolyseprodukt des Si₅Cl₁₂) waren sämtliche Reaktionsprodukte bei ZT flüchtig. Demnach wurden von 782,5 mg Ausgangssubstanz 772,5 mg (1,37 mMol) Si₅Cl₁₂ durch HCl zersetzt.

0,85 mMol H₂ waren während der Reaktion entstanden.

8,56 mMol nicht umgesetztes HCl wurden isoliert; demnach haben 6,22 mMol HCl reagiert.

Das über -50°C flüchtige Chlorsilangemisch bestand aus SiCl₄ und HSiCl₃. 982,5 mg war die Ausbeute.

Der Gehalt an HSiCl₃ wurde durch Messung des bei alkalischer Hydrolyse gebildeten H₂ ermittelt (vgl. Seite 50); die SiCl₄-Menge ergab sich aus der Gewichts Differenz:

4,56 mMol H₂ waren durch Hydrolyse entstanden; diese entsprechen

4,56 mMol (617,2 mg) HSiCl₃.

2,15 mMol (365,3 mg) SiCl₄ ergeben sich aus der Gewichts Differenz (982,5 mg - 617,2 mg = 365,3 mg).

28,5 mg einer bei -50°C nichtflüchtigen Substanz wurden auf Grund ihres Dampfdruckes bei ZT von 5 Torr als Si₂Cl₆ (p_{27,40°C}: 5 Torr) identifiziert.

Reaktionsprodukte: H₂: 0,85 mMol,

HSiCl₃: 4,56 mMol (617,2 mg = 61,1%),

SiCl₄: 2,15 mMol (365,3 mg = 36,1%),

Si₂Cl₆: 0,11 mMol (28,5 mg = 2,8%).

Ergebnis: Si₅Cl₁₂ reagiert mit HCl bei 150°C unter Bildung einer Flüssigkeit, die zu 97,2% aus HSiCl₃ und SiCl₄, sowie 2,8% aus Si₂Cl₆ besteht; außerdem entstehen geringe Mengen H₂.

Der Reaktionsablauf ist folgender:

Von 782,5 mg Ausgangssubstanz haben 772,5 mg (1,37 mMol) reagiert.

1,26 mMol reagieren mit 5,04 mMol HCl zu 5,04 mMol HSiCl₃ und 1,26 mMol SiCl₄ nach der Gleichung Si₅Cl₁₂ + 4 HCl → 4 HSiCl₃ + SiCl₄.

0,11 mMol Si₅Cl₁₂ setzen sich mit 0,33 mMol HCl zu 0,33 mMol HSiCl₃ und 0,11 mMol Si₂Cl₆ nach der Reaktionsgleichung Si₅Cl₁₂ + 3 HCl → 3 HSiCl₃ + Si₂Cl₆ um.

0,85 mMol HSiCl₃ (15,7 Mol%) und 0,85 mMol HCl reagieren unter Bildung von 0,85 mMol SiCl₄ und 0,85 mMol H₂ nach HSiCl₃ + HCl → SiCl₄ + H₂.

Versuch 29: Umsetzung von Si_3Cl_8 mit HCl bei 150°C

Apparatur: analog Versuch 26.

Einsatz: 4,02 mMol Si_3Cl_8 (1478 mg),
9,84 mMol HCl ,
Molverhältnis $\text{Si}_3\text{Cl}_8 : \text{HCl} = 1,0 : 2,5$.

Durchführung: In das mit Si_3Cl_8 (in einer Ampulle) beschickte Bombenrohr (vgl. dazu Durchführung von Versuch 26) wurde aus der HV-Apparatur eine abgemessene Menge HCl einkondensiert, das Reaktionsgefäß abgeschmolzen und nach Auftauen auf ZT 2 Stdn. lang auf 150°C erhitzt. Die Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgte nach Aufbrechen des Bombenrohres an der HV-Apparatur durch fraktionierte Kondensation über Kühlbäder von -50°C und -130°C in flüss. Luft.

Unkondensierbare Stoffe (H_2) waren nicht entstanden.

8,69 mMol nichtumgesetztes HCl waren über -130°C flüchtig; demnach haben 1,15 mMol HCl reagiert.

Eine über -50°C flüchtige Substanz wurde auf Grund einer Dampfdruckmessung als HSiCl_3 identifiziert ($p_{\text{gef.}}$ bei $-63^\circ\text{C} = 5$ Torr; p_{HSiCl_3} bei $-62,8^\circ\text{C} = 5$ Torr). und gewogen:

1,13 mMol (153,0 mg) HSiCl_3 konnten isoliert werden.

Die alkalische Hydrolyse des HSiCl_3 (vgl. Seite 50) ergab 1,11 mMol H_2 .

In der auf -50°C gekühlten Falle verblieb eine Substanz, die sich nach dem Schmelzpunkt und nach der Dampfdruckmessung bei 25°C als Si_2Cl_6 erwies ($p_{\text{gef.}}$ bei $25^\circ\text{C} = 5$ Torr; $p_{\text{Si}_2\text{Cl}_6}$ bei $27,4^\circ\text{C} = 5$ Torr). Um das Si_2Cl_6 möglichst quantitativ von mitgeführtem, nichtumgesetztem Si_3Cl_8 zu befreien - Si_3Cl_8 besitzt bei ZT noch einen Dampfdruck von etwa 0,1 Torr -, wurde es von 20°C in flüssige Luft umkondensiert und anschließend gewogen. 1,12 mMol (301,0 mg) Si_2Cl_6 waren entstanden.

Der Reaktionsrückstand bestand aus unzersetztem Si_3Cl_8 .

Reaktionsprodukt: HSiCl_3 : 1,13 mMol (153,0 mg),

Si_2Cl_6 : 1,12 mMol (301,0 mg),

HCl -Verbrauch: 1,15 mMol

Ergebnis: Si_3Cl_8 reagiert bei 150°C im Verlauf von 2 Std. zu 28% mit HCl unter Bildung von Si_2Cl_6 und HSiCl_3 nach der Reaktionsgleichung
 $\text{Si}_3\text{Cl}_8 + \text{HCl} \rightarrow \text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{HSiCl}_3$.

Versuch 30: Umsetzung von Si_3Cl_8 mit HCl bei 200°C

Apparatur: analog Versuch 29.

Einsatz: 1,58 mMol Si_3Cl_8 (581,0 mg),
6,03 mMol HCl ,
Molverhältnis $\text{Si}_3\text{Cl}_8 : \text{HCl} = 1,0 : 3,8$.

Durchführung: Die Durchführung erfolgte analog Versuch 29. Das Bombenrohr wurde 2 Stdn. auf 200°C erhitzt.

Reaktionsprodukte: HSiCl_3 : 1,31 mMol (177,0 mg),
 Si_2Cl_6 : 1,29 mMol (348,0 mg),
 HCl -Verbrauch: 1,31 mMol.
(0,27 mMol Si_3Cl_8 unzersetzt).

Ergebnis: Si_3Cl_8 reagiert bei 200°C im Verlauf von 2 Stdn. zu 83% mit HCl unter Bildung von Si_2Cl_6 und HSiCl_3 nach der Gleichung
 $\text{Si}_3\text{Cl}_8 + \text{HCl} \longrightarrow \text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{HSiCl}_3$.

Versuch 31: Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit LiAlH_4 in Diäthyläther bei -100°C

Apparatur: Die Umsetzung wurde im Reaktionsgefäß nach Abb. 2, ohne Tropftrichter, durchgeführt.

Die Zumischung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ zum Reaktionsgemisch erfolgte mit Hilfe einer Drehfalle nach Abb. 6.

Einsatz: 3,44 mMol $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (1945 mg),
41,50 mMol LiAlH_4 ,
29,4 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{Si}_5\text{Cl}_{12} : \text{LiAlH}_4 = 1 : 12,1$.

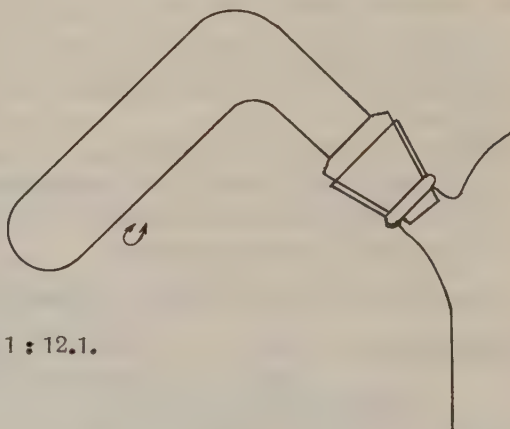


Abb. 6

Durchführung: In das Reaktionsgefäß nach Abb. 2 wurden unter Spülung mit N_2 29,4 ml einer 1,41molaren LiAlH_4 -Lösung in Diäthyläther einpipettiert, die in N_2 -Atmosphäre mit $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ gefüllte Drehfalle (Abb. 6) mit dem Reaktionskolben verbunden und das Umsetzungsgefäß unter Kühlung der ätherischen LiAlH_4 -Lösung mit flüss. N_2 an die HV-Apparatur angeschlossen.

Anschließend erfolgte die Zumischung des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ durch Wendung der Drehfalle.

Mit Hilfe eines Kühlbades wurde das Reaktionsgemisch auf -110°C aufgetaut und im Verlauf einer Stunde auf -100°C erwärmt. Dabei ließ sich eine Reaktion unter langsamer Gasentwicklung beobachten; der Äther enthielt weiße, teilweise schleimartige Festkörper.

Das bei -110°C bis -100°C gebildete Gas wurde über -140°C fraktioniert und auf Grund einer Dampfdruckmessung ($p_{\text{gef.}}$ bei -140°C = 99 Torr; p_{SiH_4} bei -140°C = 100 Torr) als SiH_4 erkannt.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab 32,2; ber. für SiH_4 = 32,1.

Die quantitative Bestimmung (gasvolumetrische Messung) ergab:

$$2,69 \text{ mmol SiH}_4 (= 60,3 \text{ ml}).$$

Außerdem waren 0,13 mmol H_2 (= 2,9 ml) entstanden, die vermutlich aus einer HCl -Verunreinigung des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ durch Reaktion mit LiAlH_4 gebildet wurden.

Das SiH_4 -freie Reaktionsgemisch wurde mit einem CO_2 /Tri-Bad auf -78°C aufgetaut und 10 Min. lang gerührt. Dabei bildete sich eine nahezu klare ätherische Lösung, aus der sich weitere 0,66 mmol SiH_4 isolieren ließen.

Schließlich wurde auf ZT erwärmt, wobei sich ein fester, weißer Niederschlag aus der ätherischen Lösung abschied (LiCl). Nach einer Reaktionszeit von 30 Min. bei ZT ließ sich jedoch kein SiH_4 mehr durch fraktionierte Kondensation isolieren.

Die Ätherlösung wurde im Umsetzungsgefäß abfiltriert und aus dem Filtrationsrückstand, nach vorheriger Zersetzung von überschüssigem Hydrid mit $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ unter H_2 -Entwicklung, das LiCl aus dem Cl^- -Gehalt durch Titration mit $n/10 \text{ AgNO}_3$ bestimmt.

$$\text{LiCl}_{\text{gef.}}: 40,2 \text{ mmol}; \quad \text{LiCl}_{\text{ber.}}: 41,3 \text{ mmol}.$$

Von der filtrierten, ätherischen Lösung wurde der Äther abgezogen und zur Prüfung auf flüchtige Silane anhand der H_2 -Entwicklung alkalisch hydrolysiert. Es waren nur unbedeutende Mengen H_2 entstanden; demnach war der Äther praktisch silanfrei.

Der ätherfreie Rückstand lag als weißer Festkörper vor, der mit CH_3OH sehr heftig unter H_2 -Entwicklung reagierte und demnach AlH_3 enthielt. In Berührung mit Luft explodierte eine Probe nach kurzer Zeit unter Abscheidung von braunem Si und weißem SiO_2 ; dies ist auf eine SiH -Verbindung zurückzuführen, die den Rest des nicht als SiH_4 entwickelten Siliciums als ätherlösliche, nicht-flüchtige Verbindung enthält.

Reaktionsprodukte: 3,35 mmol SiH_4 (19,5% des einges. Si),
Der Rest des Si (80,5%) liegt als Verbindung der Brutto-
zusammensetzung $\text{SiH}_{2,01}$ vor,
40,2 mmol LiCl (97,3% der ber. Menge)

Ergebnis: $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ reagiert mit LiAlH_4 in Diäthyläther (Molverhältnis
1 : 12) bei -100°C unter Bildung von flüchtigem SiH_4 und nicht-
flüchtigem, ätherlöslichem SiH_2 nach der Gleichung
 $\text{Si}_5\text{Cl}_{12} + 12 \text{LiAlH}_4 \rightarrow 12 \text{LiCl} + 12 \text{AlH}_3 + 4 \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$.

Versuch 32: Umsetzung von $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ mit LiAlH_4 in Diäthyläther bei 20°C

Apparatur: analog Versuch 31.

Einsatz: 3,06 mmol $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ (1732 mg),
45,0 mmol LiAlH_4 ,
30 ml Diäthyläther,
Molverhältnis $\text{Si}_5\text{Cl}_{12} : \text{LiAlH}_4 = 1,0 : 14,7$.

Durchführung: In das Reaktionsgefäß wurden unter Spülung mit N_2 30 ml einer
1,50molaren LiAlH_4 -Lösung in Diäthyläther einpipettiert, die
im Stickstoffkasten mit $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ gefüllte Drehfalle mit dem Reaktionsgefäß ver-
bunden und das Reaktionsgefäß unter Kühlung der ätherischen Lösung mit flüss.
 N_2 an die HV-Apparatur angeschlossen. Nach Auftauen der LiAlH_4 -Lösung auf
ZT wurde im Verlauf von 15 Min. das $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ aus der Drehfalle zugegeben.

Es trat sofort lebhafte Reaktion unter Druckanstieg und Abscheidung von
weißem LiCl ein. Zur Vermeidung von Überdruck wurden die über etwa 600 bis
650 Torr entstehenden flüchtigen Produkte zeitweise in eine mit flüss. N_2 ge-
kühlte Vorlage abgezogen. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch
noch 45 Min. lang bei ZT stehen gelassen, wobei langsam weißes AlH_3 aus der
Lösung ausfiel.

Durch fraktionierte Kondensation über Kühlfallen von -140°C und -196°C
erfolgte die Abtrennung und Isolierung der leichtflüchtigen Reaktionsprodukte
 SiH_4 und H_2 .

0,14 mmol H_2 wurden isoliert, die vermutlich aus einer HCl -Verunreini-
gung des $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ durch Reaktion mit LiAlH_4 entstanden waren.

3,02 mmol SiH_4 waren in der Reaktion entstanden.

Die ätherische Lösung wurde abfiltriert und im Rückstand das LiCl bestimmt:

$\text{LiCl}_{\text{gef.}}$: 35,0 mmol; $\text{LiCl}_{\text{ber.}}$: 36,2 mmol.

Nach Abzug des Äthers vom Filtrat verblieb im Kolben ein weißer Festkörper, der mit CH_3OH heftig H_2 entwickelte und demnach AlH_3 enthielt. Außerdem enthielt der Festkörper nichtflüchtige SiH -Verbindungen; eine Probe der Substanz explodierte nach kurzer Zeit in Berührung mit Luft unter brauner Si - und weißer SiO_2 -Abscheidung.

Zur Prüfung auf flüchtige Silane im abgezogenen Äther durch H_2 -Entwicklung wurde der Äther alkalisch hydrolysiert; es entstanden jedoch nur Spuren H_2 . Demnach fiel das gesamte, nicht als SiH_4 flüchtige Si als nichtflüchtige SiH -Verbindung an.

Reaktionsprodukte: 3,02 mmol SiH_4 (19,7% des einges. Si),

Für den Rest des Si (80,3%) errechnet sich nach der Stoffbilanz eine Verbindung der Bruttozusammensetzung $\text{SiH}_{2,00}$

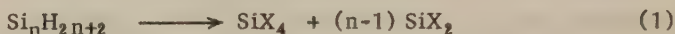
35,0 mmol LiCl (96,7% der ber. Menge).

Ergebnis: $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ reagiert mit LiAlH_4 in Diäthyläther bei ZT unter Bildung von flüchtigem SiH_4 und nichtflüchtigem, ätherlöslichem SiH_2 nach der Gleichung $\text{Si}_5\text{Cl}_{12} + 12 \text{LiAlH}_4 \rightarrow 12 \text{LiCl} + 12 \text{AlH}_3 + 4 \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$.

D. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Silane $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ und Chlorsilane $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ ($n = 2$ und 3) mit den Hydriden Lithiumalanat LiAlH_4 , Aluminiumwasserstoff AlH_3 , Lithiumalanat Aluminiumwasserstoff $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$ und Lithiumboranat LiBH_4 , sowie mit den Basen Trimethylamin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, Pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ und OH^- -Ionen umgesetzt. Es ergab sich dabei folgendes:

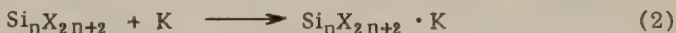
1. Disilan, Trisilan, Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan haben die Neigung, gemäß



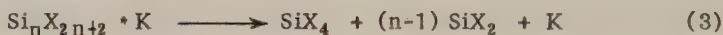
unter asymmetrischer Spaltung der Si-Si-Bindung zu zerfallen. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist jedoch unter gewöhnlichen Bedingungen so klein, daß diese Verbindungen als metastabil bezeichnet werden müssen.

Hydride und Basen können als Spaltungskatalysatoren wirken, so daß die Reaktionen nach Gleichung 1 bei Temperaturen bis herab zu -78°C innerhalb weniger Stunden, meistens quantitativ, ablaufen.

Die Spaltung wird über einen Komplex $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2} \cdot \text{K}$ ($\text{X} = \text{H}$ oder Cl , $\text{K} = \text{Katalysator}$, $n = 2$ und 3) formuliert:

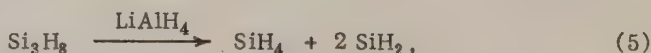
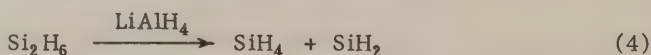


Durch die Komplexbildung wird die Si-Si-Bindung aktiviert, so daß Disproportionierung gemäß Gleichung 3



erfolgt.

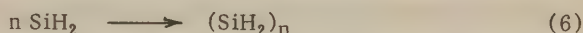
Die Wirksamkeit der Hydride als Spaltungskatalysatoren für Disilan und Trisilan nimmt in der Reihe $\text{LiAlH}_4 > \text{AlH}_3 > \text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3 > \text{LiBH}_4$ ab. Während Disilan und Trisilan bei Gegenwart von Lithiumalanat innerhalb weniger Stunden quantitativ gespalten werden:



tritt die Disproportionierungsreaktion im gleichen Zeitraum bei Gegenwart von Aluminiumwasserstoff und dem Mischhydrid aus Lithiumalanat und Aluminium-

wasserstoff nur noch in einem Ausmaß von 0,04 bis 3,5% auf. Lithiumboranat hat keinerlei Katalysatorwirkung.

Das nach den Gleichungen 4 und 5 gebildete Silen SiH_2 ist jedoch nicht faßbar, sondern es stabilisiert sich durch Polymerisation zu hochmolekularen Produkten (Polysilen):

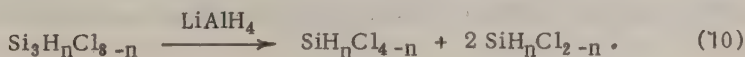
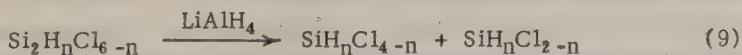


Die Abstufung der katalytischen Wirksamkeit der Hydride konnte im Zusammenhang mit den für die Komplexbildung nach Gleichung 3 zur Verfügung stehenden Koordinationslücken am Zentralatom erklärt werden. Während das Aluminium im Lithiumalanat zwei Koordinationslücken besitzt und daher in der Lage ist relativ stabile (in Substanz jedoch nicht faßbare) Komplexe gemäß Gleichung 3 zu bilden, ist die Fähigkeit zur Komplexbildung bei Aluminiumwasserstoff und dem Mischhydrid aus Lithiumalanat und Aluminiumwasserstoff $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$ durch die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Al-Atomen stark eingeschränkt. Im Lithiumboranat sind alle vier Koordinationsstellen des Bors bereits abgesättigt, so daß eine Komplexbildung gemäß 3 nicht mehr möglich ist.

Bei der Umsetzung von Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan mit Lithiumalanat bei tiefen Temperaturen (-100°C) entstehen in quantitativer Ausbeute Disilan und Trisilan:



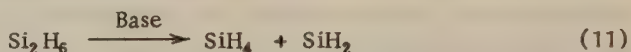
Trisilan, das bisher nur aus Magnesiumsilicid und Salzsäure in einer Ausbeute von $\sim 16\%$ (des Rohsilangemisches) zugänglich war, konnte hier erstmals in quantitativer Reaktion dargestellt werden. Die Bildung von Disilan und Trisilan bei tiefen Temperaturen wird darauf zurückgeführt, daß die Hydrierungsreaktionen nach Gleichung 7 und 8 wesentlich schneller ablaufen, als die Spaltungen gemäß 9 und 10:



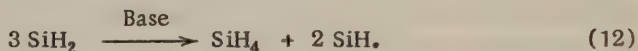
Setzt man Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan bei ZT mit Lithiumalanat um, so werden die Spaltungsreaktionen nach 9 und 10 gegenüber den Hydrierungsreaktionen 7 und 8 bevorzugt. Man erhält Disilan und Trisilan nur

noch in Ausbeuten von 35 bzw. 28%, während das aus der Spaltung nach Gleichung 9 und 10 und anschließender Hydrierung - neben den entsprechenden Mengen Silen SiH_2 - entstehende Monosilan SiH_4 in 65 bzw. 72proz. Ausbeute gebildet wird.

Bei der Einwirkung der Basen Trimethylamin, Pyridin und OH^- -Ionen auf Disilan ist eine deutliche Abstufung in der katalytischen Wirksamkeit zu beobachten. Während Disilan bei Gegenwart von Trimethylamin unverändert bleibt, wird es durch Pyridin und OH^- -Ionen nach



in Monosilan und Silen gespalten. Das gebildete Silen reagiert teilweise oder ganz unter SiH_4 -Abspaltung zum Silin $(\text{SiH})_n$ weiter:



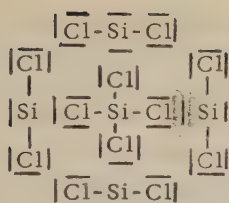
Während die Si-Si-Bindung im Disilan bei Gegenwart von Trimethylamin nicht gespalten wird, reagieren die Verbindungen Hexachlor-disilan und Oktachlor-trisilan unter Disproportionierung:



Dichlorsilen kann jedoch nicht in Substanz gewonnen werden. Statt dessen entsteht ein kristallines Chlorsilan der Zusammensetzung $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ nach den Gleichungen:



2. Die Struktur des Dodecachlor-pentasilans $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ konnte durch chemische Reaktionen (Umsetzung mit Chlor, Lithiumalanat und Chlorwasserstoff) und auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, IR-Spektrum) aufgeklärt werden. Die Verbindung enthält keine Si-Si-Ketten, sondern hat die Struktur



entsprechend einem Aufbau aus einem vierwertigen zentralen SiCl_4 -Molekül und vier zweiwertigen SiCl_2 -Liganden.

Die zweiwertige Stufe des Siliciums, die auch bei den Umsetzungen von Silanen mit Hydriden und Basen, sowie bei Umsetzungen von Chlorsilanen mit Hydriden formuliert werden muß, kann also

hier in einer durch Komplexbildung stabilisierten, im Hochvakuum flüchtigen Form isoliert werden.

3. Die beiden in der vorliegenden Arbeit untersuchten Eigenschaften des Siliciums bzw. seiner Verbindungen, nämlich die leichte asymmetrische Spaltbarkeit der Si-Si-Bindung einerseits und die Fähigkeit zur Bildung zweiwertiger Verbindungen andererseits, werden im Rahmen der vierten Hauptgruppe des Periodensystems mit dem Verhalten der homologen Verbindungen des Kohlenstoffs, Germaniums und Zinns verglichen. Dabei zeigt sich, daß sich die hier gewonnenen Ergebnisse in diese Reihe zwanglos einordnen lassen.

Literaturübersicht

- 1) F. WÖHLER und H. BUFF, Lieb. Ann. 103, 218 (1857).
- 2) H. MOISSAN und S. SMILES, Cr. r. 134, 569 (1902).
- 3) A. STOCK und C. SOMIESKI, Ber. 49, 111 (1916).
- 4) R. SCHWARZ und F. HEINRICH, Z. anorg. Chem. 221, 277 (1935).
- 5) G. SCHOTT, W. HERMANN und E. HIRSCHMANN, Angew. 68, 213 (1956).
- 6) A. BESSON und L. FOURNIER, C. r. 149, 34 (1909).
- 7) R. SCHWARZ und H. MECKBACH, Z. anorg. Chem. 232, 241 (1937).
- 8) R. SCHWARZ, Angew. 67, 117 (1955).
- 9) E. WIBERG und K. A. HERTWIG, Z. Naturforsch. 6b, 336 (1951).
- 10) R. SCHWARZ und G. PIETSCH, Z. anorg. Chem. 232, 249 (1937).
- 11) R. SCHWARZ und U. GREGOR, Z. anorg. Chem. 241, 395 (1949).
- 12) A. STOCK, Ber. 50, 170 (1917).
- 13) A. STOCK, Ber. 56, 1695 (1923).
- 14) H. J. EMELEUS und C. REID, J. chem. Soc. 1021 (1939).
- 15) L. TROST und P. HAUTEFEUILLE, Ann. chim. Phys. 7, 462 (1876).
- 16) A. STOCK und C. SOMIESKI, Ber. 54, 524 (1921).
- 17) A. E. FINHOLT, A. C. BOND und H. I. SCHLESINGER, J. Am. chem. Soc. 69, 1199 (1947).
- 18) A. E. FINHOLT, A. S. BOND, K. E. WILZBACH und H. I. SCHLESINGER, J. Am. chem. Soc. 69, 2692 (1947).
- 19) H. S. GUTOWSKY und E. O. STEJSKAL, J. chem. Phys. 22, 939 (1954).
- 20) G. W. BETHKE und M. K. WILSON, J. chem. Phys. 26, 1107 (1957).
- 21) U. WANNAGAT, Angew. 69, 516 (1957).
- 22) C. J. WILKINS, J. chem. Soc. 4, 3409 (1953).
- 23) O. STECHER und E. WIBERG, Ber. 75, 2003 (1942).
- 24) G. SCHRAUZER, Dissertation München 1956.
- 25) A. NEUMAIER, Diplomarbeit München 1958.
- 26) G. URRY und A. KACZMARCZYK, Abstracts of Papers, Am. chem. Soc., April 1958, 53 Q.
- 27) G. URRY und A. KACZMARCZYK, J. Am. chem. Soc. 82, 751 (1960).
- 28) K. KOTSCHESCHKOW, Ber. 61, 1661 (1928).
- 29) O. STECHER, unveröffentlicht.
- 30) F. M. BREWER und L. M. DENNIS, J. phys. Chem. 31, 1537 (1927).
- 31) A. W. LAUBENGAYER und R. B. COREY, J. phys. Chem. 30, 1043 (1926).
- 32) K. W. F. KOHLRAUSCH, Ramanspektren, Leipzig 1943, S. 172.
- 33) R. SCHWARZ und D. PFLUGMACHER, J. prakt. Chem. 158, 2 (1941).
- 34) E. AMBERGER, Angew. 71, 372 (1959).
- 35) R. SCHWARZ und E. BARONETZKY, Z. anorg. Chem. 275, 1 (1954).
- 36) D. SHRIVER und W. L. JOLLY, J. Am. chem. Soc. 80, 6692 (1958).

- 37) W.L.JOLLY, Angew. 7/8, 268 (1960).
- 38) H.BEHRINGER, unveröffentlicht.
- 39) M.SCHMEISSER und H.SCHRÖTER, Angew. 10, 349 (1960).
- 40) A.STOCK, Ber. 50, 989 (1917); 53, 751 (1920).
- 41) H.LUX, Anorg.chem.Experimentierkunst, Leipzig 1959.
- 42) W.ROMACKER, unveröffentlicht.
- 43) G.HÖCKELE, Dissertation München 1960.
- 44) O.KLEJNOT, Diplomarbeit München 1953.
- 45) G.MARTIN, J.chem.Soc. 105, 2836 (1914).

Lebenslauf

- Geboren:** 5. Juli 1932 in Weihbichl bei Landshut /Bayern.
- Eltern:** Paul Neumaier, Landwirt, und Ehefrau Magdalena geb. Dendl.
- Schulbesuch:** Eintritt in die Volksschule in Hoheneggelkofen bei Landshut; Ostern 1938. Nach vier Klassen Volksschule Übertritt in die Oberreal-Schule Landshut; Herbst 1942. Abschluß der Oberreal-Schule mit der Reifeprüfung; Juli 1951.
- Hochschulstudium:** Immatrikulation für das Fach Chemie an der Hochschule Regensburg im Sommersemester 1952. Ablegung des Diplomvorexamens im September 1955. Seit Wintersemester 1956 Studium an der Universität München. Nach Ablegung des Diplomchemiker-Hauptexamens im Mai 1957 Durchführung der Diplom- und Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing.Dr.rer.nat.h.c. E. Wiberg am Institut für Anorganische Chemie der Universität München.

Alfons Neumaier

